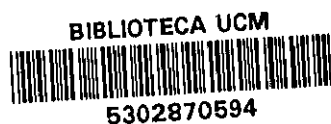


57

T 544  
jun

ELENA JUNQUERA GONZALEZ



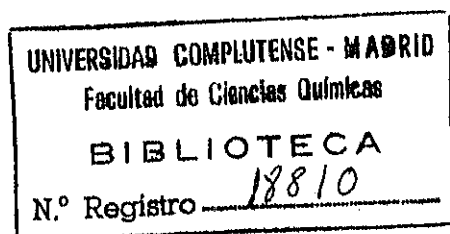
COMPLEJOS DE INCLUSION DE  
CICLODEXTRINAS  
EN MEDIOS MICELARES

Tomo I

X-53-082663-0

DIRECTORES:

Dra. GLORIA TARDAJOS RODRIGUEZ  
Dr. EMILIO AICART SOSPEDRA



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA I

Madrid, Febrero 1992



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
BIBLIOTECA

Facultad/Escuela: .....

*Este libro debe ser devuelto el día:*

26 MAYO 1998 27 NOV. 2000		
------------------------------	--	--

*Atiéndase a la fecha escrita en último lugar.*

A MIS PADRES...

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física I bajo la dirección de la Dra. Dña. Gloria Tardajos Rodríguez y del Dr. D. Emilio Aicart Sospedra, a quienes deseo expresar mi más sincero agradecimiento por su colaboración y su constante apoyo a lo largo de todos estos años.

Deseo también manifestar mi gratitud al Departamento de Química Física I por todas las facilidades que ha puesto a mi disposición para la elaboración de este trabajo.

En este sentido, también me gustaría agradecer al Departamento de Química de la Universidad de Saskatchewan y en particular al Prof. R.E. Verrall su total disponibilidad durante mi estancia en el Laboratorio de Ultrasonidos de la citada Universidad.

Al Ministerio de Educación y Ciencia agradezco la concesión de una beca correspondiente al Programa de Formación y Perfeccionamiento de Investigadores para la realización de esta Tesis Doctoral y de una beca de Estancias Cortas en el Extranjero. Por otra parte, a la Dirección General Científica y Técnica, la concesión de la ayuda PB89-0113.

Son muchas las personas que, desde diversos campos de la Ciencia, han contribuido con su experiencia y sus consejos a la elaboración de este trabajo. A todas ellas hago extensivo mi agradecimiento:

A los Drs. D. Paco Montero y D. Enrique Riera, del Instituto de Acústica Torres Quevedo del C.S.I.C., por su estrecha colaboración en la puesta a punto de los transductores utilizados.

Al Dr. D. Antonio Jerez, Catedrático de Química Inorgánica de esta Facultad, por las medidas termogravimétricas de algunas de las sustancias estudiadas.

Al Prof. Ronald E. Verrall: supo hacer de mi estancia en Canadá, tanto desde el punto de vista científico como personal, una agradable etapa de mi vida.

A Dave Jobe: su amistad, así como sus interesantes consejos y las discusiones con él mantenidas durante mi estancia en Canadá han sido, sin duda, un importante estímulo en la ejecución de este trabajo.

A Bohdan Skalski, por su colaboración y sus pacientes explicaciones en la medida de la fluorescencia inducida por láser.

A Valen: sus aportaciones desde el punto de vista informático han constituido una ayuda importante, pero es su amistad y su constante apoyo y comprensión a lo largo de todos estos años lo que más agradezco en estos momentos.

A todos mis compañeros y amigos de este Departamento: han sabido comprenderme y animarme continuamente. Hemos pasado juntos muy gratos momentos, tanto dentro como fuera de la Facultad.

Al margen del ambiente académico y científico, también he tenido la suerte de contar con muy buenos amigos. Quizá no han discutido conmigo aspectos concretos de mi investigación, ni han podido resolverme problemas específicos concernientes a ella, pero han sabido estar "ahí" en los buenos y en los malos momentos de estos años y, fundamentalmente, en la última etapa de escritura de esta Memoria. Mi más sincero agradecimiento a su compañía, su entrega desinteresada y, en muchos casos, a su paciencia.

Finalmente, quisiera dar las gracias en general a toda mi familia, y muy especialmente a mis padres. Sin su incondicional entrega y apoyo, nada de este trabajo habría sido posible.



## RESUMEN

En este trabajo se ha llevado a cabo un amplio estudio de los complejos de inclusión que forman las ciclodextrinas con varios surfactantes por la microencapsulación de los mismos en la cavidad de las primeras.

Se ha trabajado con dos ciclodextrinas, la  $\beta$ -CD y una sustituida de la misma, la 2,6-o-dimetil- $\beta$ -CD, mientras que, como surfactantes se han utilizado los Bromuro de Deciltrimetilamonio (DTAB) y Hexadeciltrimetilamonio (CTAB), el Dodecilsulfato de Sodio (SDS) y el Perfluorooctanoato de Sodio (SPFO). De esta forma, se ha analizado la influencia de la ciclodextrina, la longitud de la cadena del surfactante, la carga del mismo (catiónicos o aniónicos) y la fluoración de la cadena en el proceso de complejación.

Para ello, se han utilizado dos técnicas ultrasónicas, la velocidad del sonido y la absorción ultrasónica, además de una técnica conductimétrica y una de fluorescencia inducida por láser.

Con toda la información experimental, se ha realizado un estudio termodinámico y cinético del proceso de inclusión y su influencia en el de micelización.

A partir de las técnicas de velocidad del sonido y conductividad, se han obtenido las concentraciones micelares críticas (CMC) de los surfactantes puros, las concentraciones micelares críticas aparentes (CMC\*) de los sistemas ciclodextrina + surfactante tanto en la región pre- como post-micelar y las estequiometría y constantes de asociación de los complejos ciclodextrina:surfactante correspondientes a todos los sistemas estudiados. Para el cálculo de las constantes, se

ha propuesto un modelo semiempírico a partir de medidas de velocidad del sonido y se ha contrastado con los modelos hasta el momento utilizados.

Por otra parte, mediante medidas de relajación ultrasónica, y con la información adicional suministrada por la velocidad del sonido, la conductividad y la fluorescencia inducida por láser, se han calculado varios parámetros cinéticos de interés como: las constantes inversas del equilibrio monómero-micela ( $k^-$ ) en ausencia y presencia de ciclodextrina y los cambios de volumen asociados a dicho proceso, así como la polidispersidad de la distribución de tamaños micelares ( $\sigma^2$ ).

La presente Memoria se ha estructurado de la siguiente forma. En el Capítulo I se da una visión detallada de las distintas aportaciones de anteriores investigadores al campo de los micelas y las ciclodextrinas, junto con una descripción de las características más importantes de ambas. Asimismo, se presenta la situación actual de lo que las distintas técnicas experimentales utilizadas en este trabajo han aportado a estas investigaciones.

En el Capítulo II, se describen pormenorizadamente las cinco técnicas experimentales con que se ha trabajado: velocidad del sonido, absorción ultrasónica, conductividad y fluorescencia inducida por láser. La velocidad del sonido, eje central de esta Tesis Doctoral, ha sido montada, puesta a punto y utilizada en este Departamento de Química Física I. Las técnicas de absorción, así como las otras dos técnicas de conductividad y fluorescencia, han sido puestas a nuestra disposición por el Departamento de Química de la Universidad de Saskatchewan (Saskatoon, Canadá).

Los resultados experimentales, junto con las correspondientes Figuras y Tablas, se presentan en el Capítulo III.

En el Capítulo IV se ha realizado una amplia Discusión de los resultados obtenidos, tanto desde el punto de vista termodinámico como del cinético. Se ha aplicado el modelo teórico de Aniansson para disoluciones micelares en los casos en que la frecuencia de relajación del equilibrio monómero-micela cae dentro del rango experimental estudiado.

En el Capítulo VI, se recogen a modo de glosario las Conclusiones y las aportaciones más importantes de esta Memoria.

Finalmente, en el Apéndice, se presentan todas las medidas experimentales efectuadas.

# INDICE

CAPITULO I.- ANTECEDENTES Y SITUACION ACTUAL.....	1
I.1.- DISOLUCIONES ACUOSAS.....	1
I.1.1.- Interacciones Intermoleculares en el Agua Líquida.....	1
I.1.2.- Interacciones Soluta-Agua.....	3
I.1.3.- Interacciones Hidrofóbicas.....	6
I.2.- MICELAS EN DISOLUCIÓN ACUOSA.....	8
I.2.1.- Formación de micelas en agua.....	8
I.2.2.- Descripción fenomenológica de las soluciones micelares.....	10
I.2.2.1.- Concentración Micelar Crítica.....	10
I.2.2.2.- Número de agregación.....	13
I.2.2.3.- Asociación del contraíón.....	14
I.2.3.- Estructura y forma de las micelas.....	16
I.2.3.1.- Primeros Modelos.....	16
I.2.3.2.- Modelos más recientes.....	20
I.2.4.- Termodinámica de la micelización.....	24
I.2.4.1.- Energía de Gibbs, Entalpía y Entropía de micelización.....	24
I.2.5.- Cinética de Micelización.....	30
I.2.6.- Solubilización en sistemas micelares acuosos.....	34
I.2.6.1.- Efectos de la solubización en los parámetros micelares.....	36
I.3.- CICLODEXTRINAS Y SUS COMPLEJOS DE INCLUSION.....	38
I.3.1.- Estructura y Propiedades.....	38
I.3.2.- Síntesis.....	42
I.3.3.- Complejos de Inclusión.....	43
I.3.3.1.- Factores que intervienen en la formación de los Complejos de Inclusión.....	46
a) Factor Tamaño.....	46
b) Fuerzas de Asociación.....	47
b.1. Expulsión de agua de la cavidad.....	48
b.2. Disminución de la energía conformacional de la ciclodextrina.....	51
b.3. Factores físicos.....	52
I.3.3.2.- Termodinámica del Proceso de Inclusión.....	55
I.3.3.3.- Cinética del Proceso de Inclusión.....	57
I.3.4.- Aplicaciones.....	59

I.4.- VELOCIDAD DEL SONIDO Y CONDUCTIVIDAD: PROPIEDADES DE EQUILIBRIO.....	63
I.4.1.- Velocidad del Sonido.....	63
I.4.1.1.- Velocidad del Sonido en Sistemas Micelares.....	64
I.4.2.- Conductividad.....	66
I.4.2.1.- Conductividad en Sistemas Micelares.....	68
I.4.3.- Velocidad del Sonido y Conductividad de Sistemas Micelares en presencia de Ciclodextrinas.....	69
I.5.- ESPECTROSCOPIA DE RELAJACION O ABSORCION ULTRASONICA.....	73
I.5.1.- Propagación del Sonido. Causas de la Absorción.....	79
I.5.2.- Absorción ultrasonica en soluciones micelares.....	85
I.5.3.- Absorción ultrasónica en soluciones acuosas de ciclodextrinas.....	90
I.6.- LUMINISCENCIA.....	93
I.6.1.- Luminiscencia en Sistemas Micelares.....	96
I.7.- BIBLIOGRAFIA.....	105
CAPITULO II.- TECNICAS EXPERIMENTALES.....	120
II.1 TECNICAS ULTRASONICAS.....	120
II.1.1 Generación y recepción de ondas sonoras. Caracterización de transductores.....	120
II.1.1.1 Introducción.....	120
II.1.1.2 Transductor de cuarzo.....	127
II.1.1.3 Cerámicas ferroeléctricas. Efecto electrostrictivo.....	130
II.1.2. Medida de la velocidad del sonido. Técnica de pulsos.....	144
II.1.2.1 Fundamento de la técnica. Montaje experimental.....	144
II.1.2.2 Sistema de medida de la velocidad del sonido.....	146
II.1.2.3 Célula de medida.....	156
II.1.2.4 Bureta dosificadora.....	158
II.1.2.5 Sistema de control de temperatura.....	159
II.1.2.6 Procedimiento operatorio.....	161
II.1.3 Medida de la relajación ultrasónica.....	165
II.1.3.1 Introducción.....	165
II.1.3.2. Método de resonancia.....	167
II.1.3.2.1. Introducción.....	167
II.1.3.2.2. Fundamento del método de resonancia.....	168
II.1.3.2.3. Montaje experimental.....	174
II.1.3.2.4. Célula Eggers.....	175
II.1.3.2.5. Control de temperatura.....	178
II.1.3.2.6. Procedimiento experimental.....	178

II.1.3.3 Técnica de pulsos.....	182
II.1.3.3.1. Introducción.....	182
II.1.3.3.2. Montaje experimental.....	185
II.1.3.3.3. Células de pulsos.....	187
II.1.3.3.4. Procedimiento operatorio.....	189
II.2 CONDUCTIVIDAD.....	191
II.2.2. Montaje experimental.....	191
II.2.3. Procedimiento operatorio.....	191
II.3. FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LASER.....	193
II.3.1. Introducción.....	194
II.3.2. Montaje experimental.....	194
II.4. BIBLIOGRAFIA.....	198
 CAPITULO III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	 200
III.1.- SUSTANCIAS. PUREZA Y PROCEDENCIA.....	200
III.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	202
III.2.1.- Medidas de velocidad del sonido.....	203
III.2.1.1.- SISTEMA DTAB + $\beta$ -CD.....	208
A) OBTENCION DE LA CMC DEL SURFACTANTE PURO.....	208
B) OBTENCION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO.....	210
C) OBTENCION DE LA CMC Y DE $[DTAB]_f$ .....	214
D) OBTENCION DE LA CONSTANTE DE ASOCIACION, K.....	217
III.2.1.2.- SISTEMA SDS + $\beta$ -CD.....	221
A) OBTENCION DE LA CMC DEL SURFACTANTE PURO.....	221
B) OBTENCION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO.....	223
C) OBTENCION DE LA CMC $_{(1,2)}$ Y DE $[SDS]_f$ .....	227
D) OBTENCION DE LA CONSTANTE DE ASOCIACION, K.....	230
III.2.1.3.- SISTEMA SPFO + $\beta$ -CD.....	233
A) OBTENCION DE LA CMC DEL SURFACTANTE PURO.....	233
B) OBTENCION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO.....	235
C) OBTENCION DE LA CMC Y DE $[SPFO]_f$ .....	237
D) OBTENCION DE LA CONSTANTE DE ASOCIACION, K.....	243
III.2.1.4.- SISTEMA CTAB + DIMEB.....	246
A) OBTENCION DE LA CMC DEL SURFACTANTE PURO.....	246
B) OBTENCION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO.....	248
C) OBTENCION DE LA CMC Y DE $[CTAB]_f$ .....	253
D) OBTENCION DE LA CONSTANTE DE ASOCIACION, K.....	258
III.2.2. MEDIDAS DE ABSORCION ULTRASONICA.....	259
III.2.2.1.- SISTEMA DTAB + $\beta$ -CD.....	261
III.2.2.2.- SISTEMA SPFO + $\beta$ -CD.....	270
III.2.2.3.- SISTEMA CTAB + DIMEB.....	278

III.2.3. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD.....	287
III.2.3.1.- SISTEMA DTAB + $\beta$ -CD.....	288
III.2.3.2.- SISTEMA SPFO + $\beta$ -CD.....	292
III.2.3.3.- SISTEMA CTAB + DIMEB.....	296
III.2.4. MEDIDAS DE FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LASER.....	299
III.3.- BIBLIOGRAFIA.....	307
CAPITULO IV.- DISCUSION.....	308
IV.1.- SDS + $\beta$ -CD.....	308
IV.2.- DTAB + $\beta$ -CD.....	317
IV.3.- SPFO + $\beta$ -CD.....	332
IV.4.- CTAB + DIMEB.....	342
IV.5.- VISION GENERAL.....	352
IV.6.- BIBLIOGRAFIA.....	356
CAPITULO V.- CONCLUSIONES.....	358
APENDICE.- TABLAS MEDIDAS EXPERIMENTALES.....	364

## C A P I T U L O   I

### A N T E C E D E N T E S   Y   S I T U A C I O N   A C T U A L

#### **I.1.- DISOLUCIONES ACUOSAS.**

##### **I.1.1.- Interacciones Intermoleculares en el Agua Líquida.**

Las peculiares características que muestran las disoluciones acuosas de una gran variedad de moléculas sencillas han sido meticulosamente estudiadas a lo largo de los años, siendo numerosos los intentos de explicar la naturaleza de dichas disoluciones en términos de modelos conceptuales que tengan en cuenta las propiedades observadas. Puesto que el comportamiento de las disoluciones acuosas está considerablemente influenciado por la naturaleza del disolvente, es sumamente importante para su total comprensión el caracterizar perfectamente el agua líquida. A pesar del gran número de estudios que se han llevado a cabo a cerca de las propiedades del agua y de sus soluciones, existe todavía una gran controversia con respecto a la



estructura exacta de las moléculas de agua en el estado líquido.

Debido a que la estructura del hielo está bien caracterizada y es relativamente sencilla de visualizar, la estructura del agua líquida es a menudo descrita considerando cierta retención del "carácter de hielo". De acuerdo con esto, las propiedades estructurales típicas del agua líquida han sido atribuidas a un elevado grado de estructura tridimensional microscópica que resulta de la capacidad que presentan las moléculas de agua para formar enlaces de hidrógeno, en cada uno de los cuáles una molécula de agua tiene afinidad a enlazarse tetraédricamente con otras cuatro moléculas. A pesar de este hecho, muchas propiedades físicas indican que el agua líquida retiene también cierto grado de carácter estructural de largo alcance, cuya naturaleza y extensión depende fundamentalmente de la temperatura y de la presión.

Actualmente, los diferentes modelos de agua líquida pueden ser clasificados en dos grupos generales<sup>1</sup>: modelos mixtos y modelos continuos. Los primeros<sup>2,3</sup> consideran al líquido compuesto por especies poliméricas constituidas por unidades de enlaces de H, todas en equilibrio entre sí y con las moléculas monoméricas. Los enlaces no se forman y destruyen individualmente sino que ocurre simultáneamente para varios de ellos, dando lugar de esta forma a una especie de "clusters" (o regiones de alta densidad) de enlaces de H, casi esféricos, de vida muy corta y rodeados por moléculas no enlazadas. Por otra parte, los modelos continuos<sup>4</sup> suponen una continua gradación de estados enlazados de moléculas de agua y estructura líquida local. En esta representación, la ruptura de la estructura se manifiesta en un aumento de la población de estados con los enlaces distorsionados. En otro modelo, comúnmente conocido como modelo intersticial<sup>5</sup>, las

moléculas de agua líquida forman una estructura de enlaces de H tetraédricos coordinados en cuyas cavidades se localizan las moléculas de agua no enlazadas sin distorsionar demasiado la estructura global.

Hasta donde nosotros conocemos, no existe un criterio universalmente aceptado para decidir cuál es el modelo que mejor se ajusta a la estructura real del agua líquida. Los estudios espectroscópicos, que normalmente arrojan los resultados más fiables en cuanto a problemas estructurales, no han resultado decisivos en este punto. Algunas de las investigaciones espectroscópicas más recientes<sup>6</sup> parecen decantarse por los modelos continuos, pero recientes estudios de espectroscopías Láser-Raman<sup>7</sup>, técnicas ópticas no lineales (tales como dispersión Raman estimulada<sup>8</sup>) en conjunción con absorción infrarroja<sup>9</sup> y difusión inelástica de neutrones<sup>10</sup> han suministrado resultados que apoyan fuertemente los modelos mixtos, por lo que, en general, han sido considerados como la mejor aproximación a la verdadera estructura del agua líquida.

#### I.1.2.- Interacciones Soluta-Agua.

El fenómeno de solvatación en agua suele ser interpretado en términos de cambios estructurales del agua causados por la introducción de diferentes solutos. Las interacciones soluto-agua originan una atmósfera de hidratación en torno a las moléculas de soluto que puede ser de dos tipos: hidratación tipo coulombica para el caso de solutos polares o iónicos e hidratación hidrofóbica para solutos no polares.

Las moléculas no polares orientan las de disolvente alrededor de

ellas induciendo un mayor carácter de estructura de enlace de H en el entorno más inmediato del soluto que el que cabría esperar para el agua pura<sup>2,3</sup>. Este fenómeno, denominado *hidratación hidrofóbica*, va acompañado por una disminución de la libertad de movimiento de las moléculas, aumentando consecuentemente el grado de estructura del conjunto. Ello, a su vez, implica una entropía<sup>11</sup> y volumen de exceso<sup>12,13</sup> negativos. Por otra parte, la mayor compresibilidad de estos solutos en su estado puro comparado con sus correspondientes soluciones acuosas<sup>14</sup> implica, a su vez, la existencia característica de hidratación hidrofóbica.

Este fenómeno tiene lugar con un "ahorro" de espacio puesto que el soluto hidrófobo tiende a ocupar las cavidades naturales de la "estructura" del agua, como es el caso de los clartratos. Esta pérdida de espacio libre es mayor que el correspondiente aumento de espacio debido al mayor carácter de estructura tipo "hielo" del disolvente. Consecuentemente, la transferencia de una molécula hidrófoba desde su estado líquido puro a la solución tiene lugar con una disminución neta de volumen. El drástico aumento de la capacidad calorífica molar aparente del soluto en solución indica que este tipo de estructuras con hidratación hidrófoba son térmicamente lábiles.

Por el contrario, cuando introducimos un soluto iónico en el agua, las moléculas dipolares del disolvente se orientan en el seno del campo eléctrico originado por las especies cargadas. Los modelos de multicapa de Gurney<sup>15</sup> y Frank y Wen<sup>2</sup> explican cualitativamente el fenómeno de solvatación de iones en agua. De acuerdo con estos modelos, la esfera de hidratación de un ión está constituida por: (a) una región interna donde las moléculas de agua están fuertemente polarizadas y orientadas por el campo electrostático del ión cargado,

(b) una región externa de disolvente constituida por moléculas de agua donde puede existir cierta polarización debida al campo, y (c) una región intermedia donde las moléculas de agua están considerablemente polarizadas, pero no fuertemente orientadas por el ión. Las moléculas de agua dentro de la región (a) ven alteradas su estructura y su equilibrio de formación de enlaces de H.

La presencia de iones pueden tener dos efectos distintos en el disolvente, distinguiendo entre iones destructores o creadores de estructura, dependiendo de que predominen las zonas (c) o (a) respectivamente. En la mayoría de los casos, iones hidrofílicos grandes aparecen como destructores de estructura, pero en algunos casos (por ejemplo,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{F}^-$ ) la influencia orientadora se hace lo suficientemente fuerte para resultar en un aumento neto del orden en el disolvente. Iones con un mayor carácter hidrofóbico tienen poca influencia electrostática en las moléculas de agua en su superficie. Las interacciones agua-agua próximas a un ión hidrofóbico parecen presentar un alto grado de enlace de H o estructura. Por tanto, este tipo de ión se clasifica como creador de estructura.

La esfera de hidratación de un ión se hace importante cuando se tiene en cuenta la dependencia de ciertas propiedades con la concentración<sup>15</sup>. En disoluciones diluidas, la influencia de un ión en otro será pequeña, excepto las interacciones coulombicas de largo alcance ampliamente tratadas por Debye y Huckel. Sin embargo, a mayores concentraciones existirá una mayor probabilidad de que las esferas de hidratación de dos iones solapen, de tal forma que este elemento de volumen del disolvente, normalmente influenciado por un ión, se verá influenciado por otro de igual o distinto signo. Existe evidencia experimental<sup>16,17</sup> de que para solutos orgánicos tales como

los haluros de tetraalquilamonio, este tipo de efectos proporcionan una utilísima herramienta para estudiar la dependencia con la concentración de funciones termodinámicas a altas concentraciones, donde los efectos de hidratación se hacen importantes. Desnoyers y colaboradores<sup>18</sup> extendieron este modelo a las soluciones de haluros de alquilo y fueron capaces de interpretar la dependencia con la concentración de funciones termodinámicas de exceso tales como la energía libre de Gibbs, el volumen y la entropía para varios tipos de sales, una vez que las contribuciones de largo alcance de Debye-Huckel fueron separadas, en una primera aproximación independientemente de los efectos de hidratación.

#### 1.1.3. Interacciones Hidrofóbicas.

El término *interacción hidrofóbica* hace referencia a la tendencia que muestran las porciones apolares de las moléculas o iones a autoasociarse en solución acuosa, evitando, de esta forma, parcial o totalmente el contacto con el agua<sup>19</sup>. Los aspectos fenomenológicos de este tipo de interacciones han sido extensamente investigados, y la principal conclusión es que el factor dominante y decisivo, responsable del contacto entre residuos apolares en agua, es de naturaleza entrópica<sup>20</sup>. En general, este tipo de residuos presentan una solvatación en agua que implica la formación de "retículos" de corta vida formados por moléculas de agua. La asociación de segmentos apolares reduce el número de este tipo de moléculas de agua "perturbadas", provocando de esta forma un aumento en la entropía.

El primer intento de cuantificar la hidrofobicidad a nivel

molecular fué llevado a cabo por Némethy y Scheraga<sup>3</sup>, calculando el cambio de energía libre asociado con el proceso de aproximación de residuos apolares hasta el contacto, en términos de ciertos cambios en el entorno acuoso y de las interacciones soluto-disolvente.

Por otra parte, Ben-Naim<sup>21</sup> desarrolló un modelo más riguroso en el que se define, desde el punto de vista mecano-estadístico, la interacción hidrofóbica entre dos partículas como el trabajo requerido para aproximar dichas partículas desde posiciones fijas, separadas por una distancia infinita, hasta una distancia pequeña y determinada (R). Es decir, si denominamos  $U(R)$  al potencial existente entre las partículas, la interacción hidrofóbica entre el par a una distancia R viene definida por,

$$dG^{HI}(R) = \Delta G(R) - U(R) \quad (1.1)$$

donde  $\Delta G(R)$  es el cambio en la energía libre de Gibbs para el proceso implicado en semejante acercamiento, por supuesto en el seno del disolvente y a temperatura y presión constante.

Más recientemente se ha propuesto una descripción alternativa<sup>22</sup> para este fenómeno. Se trata de un modelo basado en un potencial soluto-soluto que, además de un término repulsivo, contiene un término atractivo debido al solapamiento de las esferas de hidratación de dos moléculas de soluto, con la consiguiente disminución de la zona de contacto con el agua.

Las disoluciones acuosas de solutos hidrofóbicos han sido estudiadas ampliamente<sup>23-26</sup> desde el punto de vista experimental, para evaluar y analizar los distintos modelos propuestos. La existencia de interacciones hidrofóbicas en medio acuoso se manifiestan por la gran disminución de la capacidad calorífica molar parcial y el aumento en la compresibilidad y volumen molal parcial. De acuerdo con el modelo

de Ben-Naim, la interacción hidrofóbica es esencialmente atractiva y se hace más atractiva con la temperatura. Sin embargo, Pratt y Chandler<sup>27</sup> han aplicado recientemente su teoría microscópica del efecto hidrofóbico para calcular el segundo coeficiente del virial osmótico del metanol en agua<sup>28</sup> y han predicho que la interacción hidrofóbica entre dos esferas duras es atractiva pero se debilita al aumentar la temperatura. Estos autores suponen que el responsable de este comportamiento es el grupo -OH del metanol.

## I.2. - MICELAS EN DISOLUCIÓN ACUOSA.

### I.2.1. - Formación de micelas en agua.

La formación de agregados moleculares por solubilización de moléculas de surfactante en disolución acuosa es conocida desde hace muchos años. Las moléculas de surfactante se caracterizan por poseer una parte hidrófoba, en general una cadena hidrocarbonada más o menos larga, y una parte hidrofílica, que puede o no estar cargada. Si está cargada el surfactante será iónico, catiónico o aniónico dependiendo de la carga. Por el contrario, si no está cargada se habla de surfactantes no iónicos. En cualquier caso, a baja concentración, estas moléculas existen en disolución en su forma monomérica, comportándose como cualquier electrolito fuerte o molécula no polar en estas condiciones. Ahora bien, si se incrementa la concentración de surfactante, se puede observar una clara desviación del comportamiento de disoluciones ideales diluídas. Virtualmente, la representación de cualquier propiedad físico-química en función de la concentración de surfactante para una determinada combinación surfactante - disolvente

presentará un cambio abrupto en las pendientes en un estrecho rango de concentraciones. Este fenómeno se asigna a la formación de agregados multi-moleculares, conocidos como MICELAS<sup>29,30</sup>. La concentración para la cuál este fenómeno es observado recibe el nombre de CONCENTRACION MICELAR CRITICA o CMC. Por encima de ella, las micelas estarán en equilibrio dinámico con las moléculas de surfactante que siguen en el seno de la disolución en forma monomérica.

Esta formación de micelas nos muestra un clarísimo ejemplo de un típico proceso hidrofóbico en agua<sup>20,31</sup>. Así, en medio acuoso, las moléculas de surfactante con sus largas cadenas hidrofóbicas estarán sometidas al fenómeno de hidratación hidrofóbica anteriormente explicado. A medida que la concentración de surfactante crece, tiene lugar la asociación de moléculas de surfactante por interacción hidrofóbica, disminuyendo de esta forma el contacto de porciones no polares con el entorno acuoso externo. El interior de la micela estará integrado por estas cadenas apolares, mientras que los grupos hidrofílicos quedarán orientados hacia el exterior, al que son afines.

La disminución de la energía libre de Gibbs para el nuevo sistema formado es la principal razón para la formación de las micelas. Se ha encontrado que esta magnitud depende más de factores entrópicos que de factores entálpicos<sup>32</sup>. La entalpía de micelización es a menudo positiva, e incluso cuando es negativa es mucho más pequeña que la correspondiente contribución entrópica. Así, el alto balance positivo de la entropía en la formación de micelas se debe a la destrucción de la estructura del agua alrededor de la cadena hidrocarbonada del surfactante cuando está como monómero.

Los factores que se oponen a la formación de dichas micelas son la repulsión entre los grupos hidrofílicos cargados y la pérdida de



entropía cuando los monómeros individuales pierden su libertad traslacional para formar la micela. No obstante, el balance en torno a la CMC entre factores que favorecen el proceso de micelización y los que se oponen, resulta positivo hacia la formación de agregados moleculares o micelas.

### I.2.2.- Descripción fenomenológica de las soluciones micelares.

#### I.2.2.1.- Concentración Micelar Crítica.

La formación de micelas en disolución acuosa tiene lugar cuando la concentración global de surfactante alcanza un valor umbral o mínimo denominado *concentración micelar crítica* (CMC). Son muchas y variadas las técnicas experimentales que se han venido utilizando para determinar este parámetro<sup>33-37</sup>. Es relativamente reciente el uso de técnicas de emisión fluorescente y de absorción infrarroja y ultravioleta con el mismo objetivo<sup>38</sup>. Experimentalmente, la concentración micelar crítica se determina representando alguna propiedad física del surfactante en disolución en función de la concentración del mismo, y ajustando los datos por debajo y por encima del cambio observado en la propiedad, dando lugar a un punto de intersección que se corresponde con la CMC buscada.

Los cambios observados en las distintas propiedades físicas no tienen lugar a una concentración exacta y fija, sino dentro de un rango más o menos estrecho de concentraciones, que puede incluso depender tanto de la técnica utilizada como de la propiedad en sí medida. En un interesante review, Mukerjee y Mysels<sup>38</sup> no sólo han tabulado extensivamente los valores de la CMC para diversos

surfactantes en disolución acuosa, sino que además han hecho un estudio de cómo puede afectar al valor de este parámetro el uso de unas u otras técnicas experimentales de medida y de los diversos procedimientos gráficos utilizados posteriormente.

En medio acuoso la CMC disminuye a medida que el número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada del surfactante ( $n_c$ ) aumenta. Esta dependencia, para el caso de una cadena lineal, viene dada por la siguiente relación empírica<sup>39</sup>,

$$\log CMC = A - B n_c \quad (1.2)$$

donde A y B son constantes para una serie homóloga.

La posición del grupo de cabeza afecta también al valor de la CMC. Se ha encontrado<sup>40</sup> que la CMC es mayor cuando la carga iónica del grupo de cabeza está más cercana al carbono  $\alpha$  de la cadena. Este hecho ha sido explicado como debido a un aumento del potencial electrostático del ión de surfactante cuando el grupo iónico de cabeza se mueve desde el seno del disolvente a la vecindad del interior hidrófobo de la micela durante el proceso de micelización. La existencia de dobles enlaces en la cadena apolar del surfactante también tiene cierta influencia en el valor de la CMC<sup>41,42</sup>. Por ejemplo, el efecto de un doble enlace terminal en el caso de los carboxilatos de sodio resulta ser equivalente a la pérdida de 1.1 unidades de  $CH_2$  de la correspondiente cadena hidrocarbonada saturada.

Existe una marcada diferencia entre la CMC de surfactantes iónicos y no iónicos para una misma entidad apolar. El hecho de que la CMC de los segundos sea menor se debe a que en este caso no es necesario un trabajo eléctrico para transferir el monómero de la disolución a la micela.

La adición de electrolitos a las soluciones acuosas de

surfactantes también modifica la CMC de los mismos al modificar el carácter de las interacciones disolvente-surfactante y disolvente - micela. Shinoda y colaboradores<sup>43</sup> han demostrado que el cambio en la CMC debido a la adición de electrolitos a disoluciones de surfactantes iónicos puede ser expresado como,

$$\log CMC = - \beta \log (CMC + C_s) + \text{const} (T,P) \quad (1.3)$$

donde  $\beta$  representa la fracción de contraiones asociados con las micelas y  $C_s$  la concentración de electrolito. La disminución en el valor de CMC en este caso es fundamentalmente debida a la reducción del espesor del entorno iónico que rodea al grupo hidrofílico de cabeza en la presencia de una electrolito adicional y a la consecuente disminución de la repulsión eléctrica entre los grupos de cabeza de la micela. La disminución de la CMC de surfactantes no iónicos por la adición de un electrolito se ha atribuido esencialmente al efecto causado por éste en la región hidrofóbica del surfactante, más que en los grupos de cabeza<sup>44-46</sup>.

La CMC de cualquier surfactante en disolución acuosa depende de la temperatura<sup>47,48</sup>, disminuyendo al principio con ella para aumentar posteriormente. Existe un mínimo de CMC para una determinada temperatura, que tiene lugar entre 20°C y 30°C para el caso de surfactantes iónicos, mientras que para no iónicos suele ser aproximadamente 50°C. La inicial disminución se debe posiblemente a la deshidratación del grupo hidrofílico de cabeza, favoreciéndose la micelización. El posterior aumento origina la distorsión de la estructura del agua en torno al grupo hidrofóbico, que se opone a la micelización. El balance relativo de estas dos tendencias opuestas son las que determinan en cada caso si la CMC aumenta o disminuye para un particular rango de temperatura.

#### I.2.2.2.- Número de agregación.

El número de monómeros de surfactante que, en promedio, constituyen cada unidad micelar recibe el nombre de *número de agregación*,  $\bar{n}$ . Según los casos, este parámetro puede oscilar entre los valores de 20, para micelas muy pequeñas, hasta varios cientos para micelas muy grandes. Es de suma importancia conocer cuánto vale este número puesto que suministra una valiosa información del tamaño y geometría de la micela. Las técnicas más utilizadas para su determinación son la difusión de luz<sup>49-51</sup>, osmometría de membrana<sup>52,53</sup>, conductividad y medidas de viscosidad<sup>54-58</sup>. Una técnica más recientemente usada<sup>59</sup> se basa en la desactivación (o *quenching*) de la luminiscencia de fluorescencia de una especie fluorescente, localizada en la micela objeto de estudio.

Se cree que por debajo de la CMC puede darse la existencia en disolución acuosa de agregados pre-micelares, fundamentalmente dímeros. En un principio<sup>45</sup> se pensó que este fenómeno de la asociación pre-micelar era muy común en las disoluciones acuosas de surfactantes iónicos. Sin embargo, recientemente<sup>60-62</sup> ha surgido cierta tendencia a contradecir este punto de vista, no existiendo ninguna evidencia para poder asegurar la existencia de este tipo de agregación excepto para surfactantes iónicos con una cadena hidrocarbonada de más de 16 átomos de C ( $C_{16}$ )<sup>63</sup>. La adición de surfactante por encima de la CMC se traduce en un aumento del número de agregados, manteniéndose aproximadamente constante tanto el tamaño medio de las micelas como el número de agregación<sup>55</sup>.

Como cabía esperar, el tamaño de la micela en disolución acuosa aumenta con la hidrofobicidad de la molécula de surfactante. La

disminución en el número de unidades de oxietileno en los surfactantes no-iónicos del tipo polioxietileno provoca un aumento en el número de agregación<sup>64</sup>, mientras que un aumento de la longitud de la cadena polioxietilenada lo disminuye<sup>65</sup>.

Tanto en el caso de surfactantes iónicos como no-iónicos, el número de agregación en disolución acuosa aumenta con la adición de un electrolito<sup>66-71</sup>, hecho que se puede explicar de la siguiente forma. La existencia de ciertos contraiones en la disolución de surfactantes iónicos reduce la repulsión eléctrica entre los grupos hidrofílicos, favoreciendo así un aumento del número de agregación. Para surfactantes no-iónicos, este efecto se debe probablemente a la reducción en la hidratación de los monómeros, aumentando así la hidrofobicidad y consecuentemente la tendencia a la micelización.

Un aumento de temperatura, en general, provoca una leve disminución en el número de agregación de surfactantes iónicos en medio acuoso<sup>72</sup>. Para surfactantes no-iónicos polioxietilénicos y en algunos casos también para iónicos, el tamaño de las micelas aumenta con la temperatura<sup>73-76</sup>.

#### I.2.2.3.- Asociación del contraión.

El fenómeno de agregación de iones anfifílicos como resultado de un balance entre la interacción hidrofóbica de las cadenas hidrocarbonadas de surfactante y la repulsión electrostática entre sus cabezas iónicas, permite la asociación de un gran número de contraiones en la superficie de la micela. De esta forma, queda compensada esta repulsión que se opone al proceso de micelización.

Existe evidencia experimental, a través de medidas hidrodinámicas y electrocinéticas, de que aproximadamente un 60-70% de los contraiones están asociados a la micela. Esta asociación, desde un punto de vista químico se puede entender como un emparejamiento de iones del tipo de acción de masas o desde el punto de vista físico como una distribución de contraiones en una doble capa tipo Gouy-Chapman.

Debido a la naturaleza de la asociación de los contraiones, el grado de asociación,  $\beta$ , no es una propiedad claramente definida, existiendo diversas técnicas experimentales que tratan de cuantificar la distribución iónica de diferente forma. Por ejemplo, los métodos termodinámicos<sup>77-79</sup> miden la concentración de contraiones bastante lejos de la micela, las técnicas de transporte<sup>80-83</sup> miden la fracción de contraiones que se mueven con la micela como una entidad cinética global y los métodos espectroscópicos<sup>84</sup> monitorizan los contraiones en contacto con la superficie micelar. Sin embargo, todos suelen dar valores bastante aproximados para  $\beta$ .

Este grado de asociación depende levemente de factores como la concentración de surfactante, temperatura y longitud de la cadena, siempre que la forma de la micela sea la misma. Así, se ha detectado una leve disminución en  $\beta$  cuando la temperatura aumenta<sup>81</sup>, mientras que si la longitud de la cadena<sup>78</sup> o la concentración de surfactante<sup>85</sup> aumentan,  $\beta$  aumenta ligeramente. Por otra parte,  $\beta$  presenta cierta dependencia con la adición de un electrolito al medio. Por ejemplo, se ha encontrado que la fracción de contraiones asociados a las micelas de dodecanoato de sodio<sup>86</sup> aumenta si se añade NaCl a la disolución, mientras que para el caso de micelas de nonanoato de sodio crece al principio para disminuir a medida que [NaCl] aumenta.

El grado de asociación parece aumentar con el radio de

hidratación del contraión<sup>87</sup>. Por ejemplo, para iones tipo tetraalquilamonio, la asociación aumenta con el tamaño del ión. Ocurre lo contrario para el caso de los alcanos<sup>88</sup>. Medidas de RMN<sup>89,90</sup> ponen de manifiesto una marcada especificidad del grupo hidrofílico para la asociación de iones alcalinos a micelas del tipo alquilcarboxilato y alquilsulfato. En general, esta especificidad parece ser más pronunciada en el caso de surfactantes catiónicos que en el de aniónicos<sup>91</sup>, debido fundamentalmente a la menor hidratación de los contra-aniones.

Por último, un aumento en  $\beta$  origina una disminución de la CMC y un aumento del número de agregación<sup>45</sup>. La efectividad de los contraiones en promocionar el fenómeno de agregación depende de su tamaño y de la extensión de su hidratación. Anacker y Ghose<sup>92,93</sup> encontraron que, en general, cuanto mayor sea la capacidad de romper la estructura, mayor será el número de agregación de la micela con la que el contraión está asociada.

### I.2.3.- Estructura y forma de las micelas.

#### I.2.3.1.- Primeros Modelos.

Hace algunas décadas, McBain<sup>29</sup> describió la micela como un agregado esférico formado por no más de 10 monómeros por debajo de la concentración micelar crítica; por encima de ella se formaba un "segundo" tipo de micela, de forma lamelar, formada por una doble capa de moléculas monoméricas dispuestas cabeza con cabeza y cadena con cadena. La idea de que antes de la CMC tuviera lugar este tipo de agregación no fué aceptada, en general, aunque sí existe evidencia de

dimerizaciones. Los primeros datos de Rayos-X parecían corroborar la estructura lamelar<sup>94,95</sup>, aunque este esquema fué abandonado en favor de una micela prácticamente esférica.

Las principales características de una micela esférica fueron esencialmente descritas por G. S. Hartley<sup>96</sup> (ver Figura 1.1). Consideraba que por debajo de la CMC las moléculas de surfactante estaban completamente disociadas y en forma monomérica, mientras que cuando se alcanza la CMC comienza a tener lugar el fenómeno de agregación que dará como resultado las micelas. Estas crecerán rápidamente en un estrecho rango de concentraciones hasta un determinado tamaño que permanecerá independiente de la concentración. Un posterior aumento de la concentración de surfactante provocará tan sólo un crecimiento en el número de micelas. De esta forma, el modelo de Hartley predice sólo un tipo de micelas, las cuáles mantienen constante su número de agregación por encima de la CMC.

El modelo clásico de Hartley también asume que el interior de la micela tiene una naturaleza líquida muy parecida a una parafina líquida, rodeada por una capa polar de grupos hidrofílicos de cabeza, contraiones y agua. De alguna forma, estamos ante una "gota de aceite con un abrigo iónico", valga la metáfora. Las principales características de este modelo podrían resumirse de la siguiente forma: 1) una organización radial de las cadenas hidrocarbonadas de surfactante, 2) una suave superficie micelar, 3) poca penetración del agua en el interior apolar y 4) mínima interacción hidrofóbica-agua en la superficie de la micela. Los principales rasgos del modelo de Hartley han sido verificados experimentalmente, aunque muchos autores<sup>97-100</sup> han expresado sus diversos puntos de vista, particularmente con respecto a una posible estructura esférica.



En 1955 Tartar<sup>101</sup> propuso un modelo elipsoidal considerando las tensiones que se generarían en las cadenas de surfactante en una agregación esférica. Este nuevo modelo fué aceptado y refinado por otros autores<sup>102,103</sup>. Medidas de dispersión de rayos-X a bajo ángulo, llevadas a cabo por Reiss-Husson y Luzzati<sup>100</sup> para diferentes surfactantes, clasificaron las micelas iónicas en tres grupos: a) esféricas a todas las concentraciones, b) alargadas a todas las concentraciones y c) esféricas a bajas concentraciones y alargadas a altas.

En un intento por desarrollar una interpretación consistente con respecto a los resultados de una serie de estudios experimentales, Stigter<sup>104</sup> introdujo un modelo un poco más desarrollado para micelas iónicas. De acuerdo con este modelo, como puede verse en la Figura 1.1, se pueden distinguir tres zonas: a) un "core" esférico, b) una capa Stern acuosa, y c) una doble capa difusa tipo Gouy-Chapman. La zona (a) de la micela está constituida por las partes hidrófobas de las moléculas de surfactante con un radio equivalente a la longitud de dichas cadenas. Cuando el número de agregación aumenta por encima de un determinado valor crítico, el core adopta la forma de un elipsoide alargado, siendo la longitud del semieje menor igual al radio de la micela esférica original. Los grupos polares de cabeza de las moléculas de surfactante se disponen en forma compacta en la superficie de la micela, formando junto con una fracción de contraiones, la capa Stern antes mencionada. El core y la capa Stern forman conjuntamente la micela "cinética". Y en la zona más externa de la micela, situamos la doble capa difusa Gouy-Chapman, constituida por un exceso de contraiones que neutralizan la micela "cinética". Este

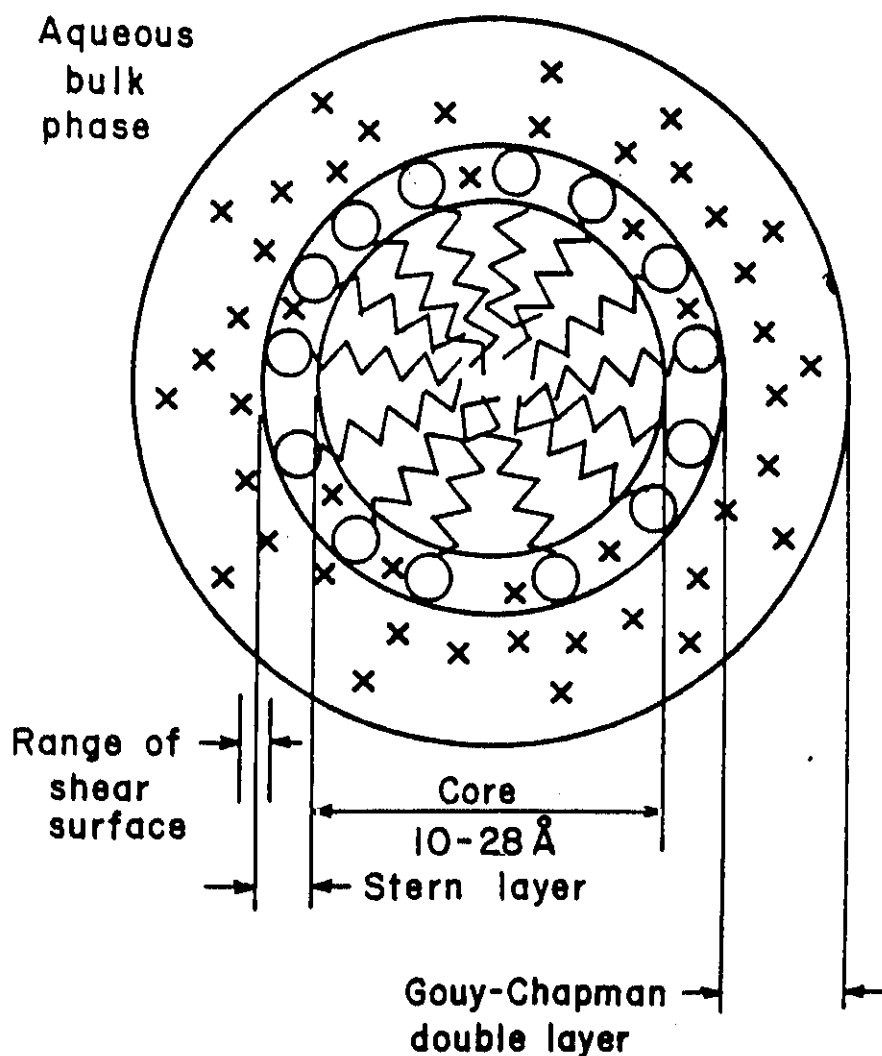


FIGURA 1.1.- Representación esquemática bidimensional del modelo de Hartley para una micela iónica; X- Contraiones, O- Grupos de cabeza. (del "Solution Chemistry of Surfactants", Ed. K.L. Mittal, Plenum Press, New York).

modelo quedaría definido esencialmente por cuatro parámetros: a) número de moléculas de surfactante que forman la micela, es decir, el número de agregación medio  $\bar{n}$ , b) la densidad del core hidrocarbonado, c) el espesor de la capa Stern y d) la fracción  $\beta$  de contraiones localizados en la superficie.

#### I.2.3.2.- Modelos más recientes.

En cualquier caso, parece claro que un modelo de micela esférica es incompatible con un número de agregación elevado sin que tengan lugar alteraciones de forma. Tanford<sup>103</sup> propuso que la distorsión de una micela esférica en un elipsoide de revolución representa la forma más simple de incorporar un elevado número de monómeros a una micela. Desde el punto de vista teórico, también sugirió que, excepto cuando la repulsión entre los grupos de cabeza es muy fuerte, los elipsoides achatados están termodinámicamente más favorecidos que los alargados para la mayor parte de las micelas.

Un detallado examen desde el punto de vista geométrico ha conducido a Israelachvili y colaboradores<sup>105</sup> a rechazar los elipsoides achatados debido a la excesiva curvatura de las regiones periféricas y al excesivo espesor de las regiones centrales. Estos autores han propuesto como alternativa un esferoide distorsionado y achatado como la forma más adecuada. Si la micela "crece" se llega a un cilindro con bordes hemisféricos, modelo también apoyado por Leibner y Jacobus<sup>106</sup>.

La forma real y el tamaño de una micela, bien sea considerada esférica o cilíndrica, dependerá estrechamente de una serie de factores, como por ejemplo la temperatura, concentración de

surfactante y presencia y concentración de determinados aditivos. Investigaciones recientes<sup>107-118</sup> indican que con el aumento de alguno de estos factores la forma de la micela pasa por una transición desde un esferoide hacia una forma más asimétrica. Medidas de viscosidad<sup>113</sup>, RMN<sup>114</sup> y difusión de luz<sup>115,116</sup> ponen de manifiesto la existencia de micelas tipo cilíndricas en soluciones de bromuro de dodeciltrimetilamonio concentradas en NaCl. Recientemente, Van de Sande y Persoons<sup>117</sup> han defendido la posibilidad de una mayor flexibilidad de estas micelas de bromuro y cloruro de dodeciltrimetilamonio en soluciones de NaCl y NaBr. Porte y colaboradores<sup>118</sup> apoyan también este modelo para describir las micelas de bromuro de cetilpiridina en soluciones acuosas de NaBr.

Se ha demostrado que las micelas poseen distribuciones de tamaño polidispersas a cualquier concentración de surfactante<sup>119-121</sup>, muy estrechas para micelas pequeñas y aumentando a medida que lo hace el número de agregación. Cálculos basados en modelos termodinámicos<sup>121</sup> demuestran que a bajas concentraciones de surfactante, la distribución de tamaños es una función monótonamente decreciente del tamaño medio de la micela. A medida que aumenta esta concentración, tanto el número como el tamaño medio de los agregados aumentan y la distribución cambia de una función monótonamente decreciente a otra que muestra un máximo y un mínimo.

En los últimos años, se ha prestado una gran atención a la zona interna de la micela o "core". Los resultados tanto de estudios termodinámicos<sup>122,123</sup> como espectroscópicos<sup>124-126</sup> han demostrado el carácter de líquido apolar del core micelar. El grado de penetración del agua en este core es, sin embargo, un punto que ha creado mucha controversia; diferentes grupos de investigación han discutido a

menudo si el agua penetra en la micela completamente<sup>127</sup>, no lo hace en absoluto<sup>128-130</sup>, o bien se alcanza un grado de penetración intermedio<sup>131,132</sup>. Aunque la evidencia experimental es contradictoria, los estudios de Tanford<sup>103</sup> indican que la superficie por grupo de cabeza en la micela es mayor que la sección eficaz de cada grupo considerado individualmente, sugiriendo de esta forma la existencia de espacios abiertos entre dichos grupos, que permiten la penetración del agua. El carácter dinámico de la micela, requiere por otra parte, que el contacto entre el agua y las cadenas hidrocarbonadas sea limitado. Más recientemente, Reed y colaboradores<sup>133</sup> mediante medidas de fluorescencia, han puesto de manifiesto el alto grado que este contacto puede alcanzar, pudiendo estar los primeros siete grupos metileno de la cadena de surfactante en un ambiente acuoso. Sería necesario un estudio más profundo de este punto, si se quiere dar una descripción más precisa de la estructura interna de la micela.

Menger<sup>134</sup>, en un reciente artículo, ha discutido los fallos del modelo de Hartley y ha propuesto otro con las siguientes características (Figura 1.2): a) una desordenada colección de moléculas de surfactante, muchas de ellas flexionadas, b) una rugosa superficie micelar con pequeños huecos ocupados por agua, c) presencia de cadenas hidrocarbonadas en la superficie de la micela en contacto directo con el agua y d) un core central apolar (como en el modelo de Hartley) pero ocupando un menor porcentaje del volumen micelar total. A primera vista, parece que las diferencias entre el modelo de Hartley y el de Menger son substanciales. El modelo de Menger presenta una enorme área de contacto hidrocarbónico-agua, existiendo una región Stern muy compleja. El modelo de Hartley localiza los grupos de cabeza en un entorno acuoso de una alta fuerza iónica, mientras que en el modelo de

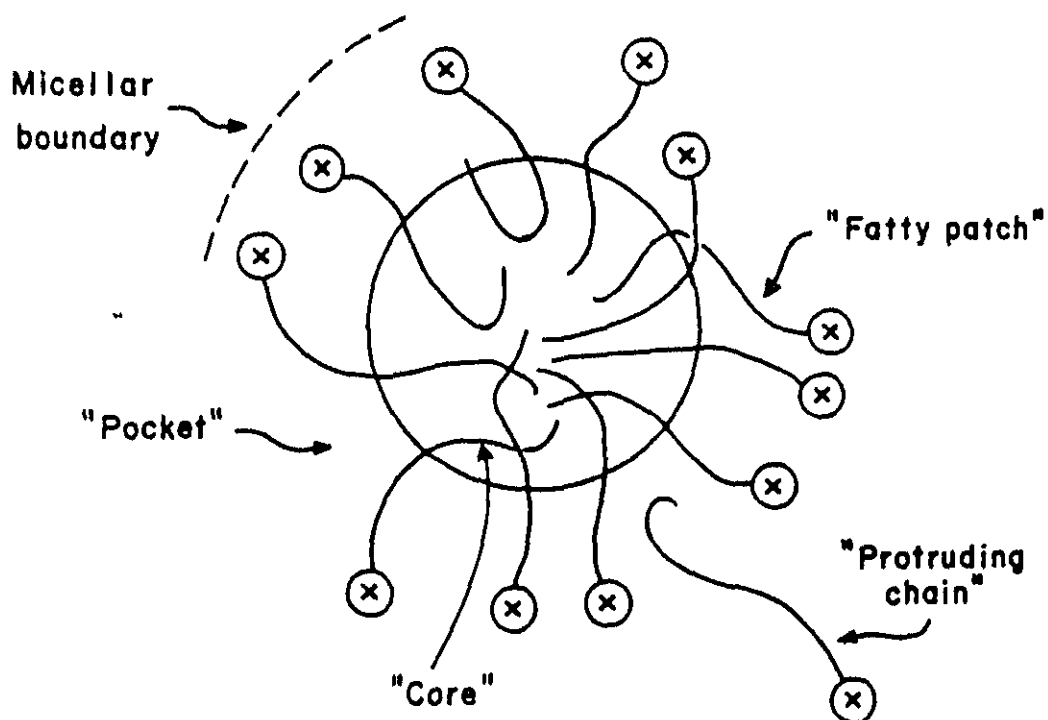


FIGURA 1.2.- Modelo de Menger para una micela iónica; X- grupos de cabeza iónicos ("Surfactants in Solution", Ed. K.L. Mittal and B. Lindman, Plenum Press, New York, 1984).

Menger están inmersos en una peculiar mezcla de agua, iones e hidrocarburos. El modelo de Menger describe la micela como un cluster poroso de moléculas de surfactante con un grado de penetración de agua elevado.

Fromherz<sup>135</sup> construyó un modelo de micelas constituidas por bloques de dos y tres subunidades con cadenas paralelas y dispuestas ortogonalmente entre ellas para formar la micela. La característica más atractiva de este modelo es el elevado grado de contacto hidrocarburo-agua. La micela de Fromherz está más organizada y la de Menger menos organizada que la correspondiente al modelo de Hartley.

Sería interesante llegar a elaborar un modelo satisfactorio para y desde todos los puntos de vista. Desgraciadamente, cada aproximación experimental implica sus propias asunciones, no pudiendo por sí sola resolver por completo el problema. Sin embargo, el clásico modelo de Hartley es todavía un buen modelo de trabajo, siendo necesaria una mayor evidencia experimental para descartarlo en favor de otro.

#### **I.2.4.- Termodinámica de la micelización.**

##### **I.2.4.1- Energía de Gibbs, Entalpía y Entropía de micelización.**

Existen fundamentalmente dos modelos termodinámicos que explican el proceso de micelización:

- a) Modelo de Acción de Masas<sup>136,137</sup>.
- b) Modelo de Separación de Fases<sup>138-140</sup>.

En el modelo de acción de masas, los agregados micelares y los monómeros están en un equilibrio dinámico de asociación-disociación, mientras que en el segundo modelo se considera la micela como una fase

en sí misma, separada del seno de la disolución, que actúa como la otra fase. Dicha separación de fases tiene lugar cuando se alcanza la concentración micelar crítica.

En cada caso, los estados de referencia para las distintas especies del sistema son tales, que las fracciones molares son la unidad, las propiedades de la disolución son las características de una disolución infinitamente diluida, todos los coeficientes de actividad son la unidad y se asume que las micelas son monodispersas. Se ha probado que ambos modelos son muy útiles para caracterizar la CMC y para derivar las relaciones termodinámicas que describen el proceso de micelización<sup>54,141</sup>.

El cambio de energía libre de Gibbs standard por mol de monómero de surfactante,  $\Delta G_m^0$ , para el proceso de formación de micelas a partir de moléculas neutras en disolución viene dado, en general y basándose en estos modelos, por la siguiente expresión:

$$\Delta G_m^0 = RT \ln CMC \quad (1.4)$$

En el caso de surfactantes iónicos, además de considerar el paso de monómeros de la fase acuosa a la fase micelar, es necesario tener en cuenta también la transición de  $(1-\alpha)$  moles de contraiones de su estado standard en la fase acuosa a un estado asociado a la micela. Así, en este caso  $\Delta G_m^0$  vendrá dado para ambos modelos por:

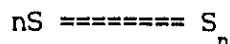
$$\Delta G_m^0 = (2-\beta) RT \ln CMC \quad (1.5)$$

La diferencia mostrada por ambos modelos radica en que, si bien para el modelo de separación de fases el número total de moles en la CMC es igual a la suma de moles de agua y surfactante, para el modelo de acción de masas es equivalente a la suma de moles de agua, iones del surfactante, micelas y contraiones.

El uso de estas simples expresiones ha sido criticado



recientemente por Birdi<sup>142</sup>, quien ha sugerido que la dependencia con la temperatura del número de agregación puede significar una contribución importante en la derivada  $d\Delta G_m^0/dT$ . Asumiendo un equilibrio del tipo,



entre las especies monoméricas, S, y los agregados micelares,  $S_n$ , cada uno de los cuáles conteniendo un elevado y constante número de monómeros, n, Birdi obtuvo la siguiente relación para  $\Delta G_m^0$ :

$$\Delta G_m^0/RT = - [\ln (na_n)]/n + (\ln n)/n + \ln (a-na_n) \quad (1.6)$$

donde a representa la concentración total de A y  $a_n$  la concentración de  $A_n$ . Posteriormente, simplificó la ecuación eliminando el término  $\ln (na_n)/n$  y reemplazando  $\ln (a-na_n)$  por  $\ln CMC$ :

$$\Delta G_m^0/RT = (\ln n)/n + \ln CMC \quad (1.7)$$

Más recientemente Hamann<sup>143</sup> ha argumentado que la ecuación de Birdi, que implica algunas aproximaciones, es incorrecta y ha desarrollado la siguiente relación sin hacer ningún tipo de aproximación,

$$\begin{aligned} \Delta G_m^0/RT = & 1/n \ln [n^2(2n-1)/(n-2)] + n-1/n \ln [n(2n-1)/(n-1)(2n+2)] \\ & + (n-1/n) \ln CMC \end{aligned} \quad (1.8)$$

Sin embargo, para los casos en que  $n > 50$ , el segundo término de

la ecuación puede ser despreciado y  $n^2(2n-1)/n-2$  en el primer término puede ser reemplazado por  $2n^2$  para obtener:

$$\Delta G_m^0/RT = (\ln 2 + 2 \ln n)/n + (n-1)/n \ln CMC \quad (1.9)$$

Hamann justificó su ecuación calculando y comparando sus errores en los valores de  $\Delta G_m^0/RT$  con los obtenidos por otras relaciones.

En su forma más simple, el modelo de separación de fases no contiene ningún paso limitante. El modelo de acción de masas sufre, sin embargo, una limitación seria y es que asume monodispersidad en la distribución de tamaños micelares a pesar de la abundante evidencia experimental en sentido contrario. En una aproximación más realista<sup>144,145</sup>, la formación de micelas debe ser considerada como un proceso que implica múltiples pasos y una serie de equilibrios. Este nuevo modelo suministra un tratamiento termodinámico riguroso, que nos da información, sobre todo, de la distribución de tamaños micelares.

Tanford<sup>146</sup> ha presentado rigurosas ecuaciones para relacionar el tamaño de la micela y la CMC con una  $\Delta G_m^0$ . El cálculo se basa en consideraciones geométricas de la forma de la micela. Así,  $\Delta G_m^0$  se descompone en una parte hidrofóbica atractiva y una parte repulsiva debida a las interacciones entre los grupos de cabeza. La parte hidrofóbica y su dependencia con el tamaño de la micela se estima en base al área de contacto entre el core hidrofóbico de la micela y el disolvente. La componente hidrofílica de  $\Delta G_m^0$ , es decir, la energía libre de Gibbs de repulsión entre los grupos de cabeza, se asume como inversamente proporcional a la superficie de cada grupo. Esta aproximación ha sido posteriormente profundizada por Ruckenstein y Nagarangan<sup>147</sup> y utilizada para predecir diversas propiedades de las soluciones micelares<sup>148</sup>.

En general, los valores de  $\Delta G_m^0$  son grandes y negativos, lo cuál significa, desde el punto de vista termodinámico que la micelización tiene lugar espontáneamente bajo condiciones standard.

La magnitud  $\Delta G_m^0$  puede descomponerse en sus términos entálpico y entrópico. El cambio en la entalpía se debe a un cambio neto en las fuerzas intermoleculares después de la formación de las micelas, mientras que el correspondiente entrópico obedece a cambios en los grados de libertad, tanto del disolvente como de los monómeros de surfactante.

La entalpía standard de micelización puede ser estimada de la dependencia de la CMC con la temperatura. Para surfactantes no-iónicos, tanto el modelo de separación de fases como el de acción de masas, dan la siguiente expresión:

$$\Delta H_m^0 = - RT^2 \left( \frac{d \ln CMC}{dT} \right)_p \quad (1.10)$$

En el caso de surfactantes iónicos, el modelo de acción de masas da,

$$\Delta H_m^0 = - (2-\beta) RT^2 \left( \frac{d \ln CMC}{dT} \right)_p \quad (1.11)$$

La expresión equivalente para el modelo de separación de fases es:

$$\Delta H_m^0 = - 2 RT^2 \left( \frac{d \ln CMC}{dT} \right)_p \quad (1.12)$$

Si consideramos la variación de  $\beta$  con la temperatura, tendremos la expresión<sup>32</sup>

$$\Delta H_m^{\circ} = - RT^2 \left[ (2-\alpha) \left( \frac{d \ln \text{CMC}}{dT} \right)_p - \ln \text{CMC} \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_p \right] \quad (1.13)$$

Esta expresión es estrictamente correcta sólo cuando la variación del número de agregación con la temperatura es despreciable.  $\Delta H_m^{\circ}$  también puede ser obtenida calorimétricamente, pero, independientemente de cómo sea calculada, presenta valores mucho más pequeños que  $T\Delta S_m^{\circ}$ . Consecuentemente, los valores negativos que presenta  $\Delta G_m^{\circ}$ , se deben fundamentalmente a los valores altos y positivos de  $\Delta S_m^{\circ}$ .

Una comparación entre la entalpía y la entropía de micelización de surfactantes en agua y en hidrazina<sup>32</sup> muestra que el cambio entrópico es el resultado de dos procesos. Para el agua, el primer proceso implica un gran cambio positivo de la entropía debido a la eliminación de agua del entorno de las cadenas hidrocarbonadas de surfactante. En el segundo proceso, un cambio negativo en la entropía acompaña la incorporación de los monómeros y los contraiones a la micela. El primer proceso predomina cuando el disolvente es agua. El gran cambio negativo para la entropía cuando las micelas se forman en hidrazina, indica que el segundo proceso es el predominante en este disolvente.

Por otra parte, el cambio entálpico en agua debe ser la suma de dos contribuciones de signo opuesto: la eliminación de agua es endotérmica y la transferencia exotérmica. Así, la formación de micelas en hidrazina parece ser enteramente el resultado de un cambio entálpico favorable.

### I.2.5.- Cinética de Micelización.

Las velocidades a las cuáles las micelas se forman y se destruyen y a las que los monómeros entran y salen de dichas micelas son tan altas, que sólo con el gran desarrollo tecnológico de los últimos años ha resultado factible el seguimiento de dichos procesos. En general, son ya muchos los autores<sup>120,149-153</sup> que coinciden en afirmar que el espectro de relajación de las soluciones micelares se caracterizan por presentar al menos dos tiempos de relajación que difieren en un factor de  $10^2$  a  $10^3$ . El proceso lento, con un tiempo de relajación en el rango de los milisegundos, ha sido asignado al equilibrio de micelización, es decir, el equilibrio correspondiente a la formación de micelas a partir de  $n$  monómeros y su disociación en estos mismos  $n$  monómeros. Este proceso puede ser abordado haciendo uso de técnicas como salto de temperatura<sup>154-160</sup>, salto de presión<sup>158,159,161,162</sup> y técnicas de flujo retenido. El proceso rápido, con un tiempo de relajación característico menor de  $10\ \mu\text{s}$ , ha sido detectado haciendo uso de técnicas de absorción ultrasónica<sup>163-166</sup>, de RMN<sup>167-169</sup> y de ESR<sup>170-172</sup>. Se identifica con el intercambio de monómeros entre la micela y la disolución. Un tiempo de relajación adicional se ha detectado en soluciones micelares altamente concentradas, relacionado con cambios de forma en la micela<sup>173</sup>.

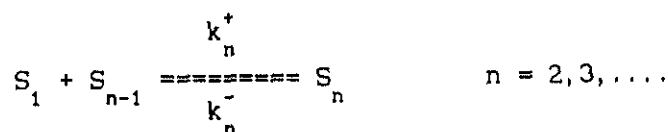
Se han descrito varios modelos cinéticos capaces de elaborar una expresión para los diferentes tiempos de relajación. Sams y colaboradores<sup>174</sup> han propuesto un modelo de "dos estados" que considera el estado monomérico y un estado asociado que consiste en todas las especies con tamaños mayores que la unidad monomérica. Este modelo es capaz de describir sólo el proceso rápido y asume que tanto

la constante de velocidad de asociación como la de disociación son independientes del tamaño de la micela. Es como si consideráramos que el proceso de asociación es un choque de una partícula pequeña con una gran esfera. Supone que la velocidad de asociación es proporcional a la concentración de monómeros, la concentración de micelas y el número de agregación. Así, el tiempo de relajación,  $\tau_1$ , se relaciona con la concentración total,  $c$ , a través de la expresión,

$$\tau_1^{-1} = k_1^+ c - k_1^- \quad (1.14)$$

donde  $k_1^+$  y  $k_1^-$  representan las constantes directas e inversas respectivamente. Esta relación ha sido comprobada experimentalmente para una gran variedad de surfactantes.

Un modelo cinético estadístico más detallado, que tiene en cuenta tanto el proceso de relajación rápido como el lento, ha sido propuesto por Aniansson y colaboradores<sup>120,152,153,175,176</sup>. Estos autores consideran que la asociación y disociación de las micelas tienen lugar según un proceso por etapas, que implica la entrada y la salida de un monómero al mismo tiempo de la micela, es decir:



donde  $S_n$  representa un agregado con  $n$  monómeros y  $k_n^+$ ,  $k_n^-$  las constantes de velocidad directa e inversa para un paso dado. La recuperación del equilibrio después de una perturbación del sistema, bien sea por un cambio brusco de temperatura o presión, o por el paso de una onda ultrasonora, implica un cambio en la distribución de tamaños micelares. Si asumimos que la agregación ocurre

fundamentalmente en dos regiones (una en torno al número de agregación medio y la otra en la zona de los monómeros, dímeros y trímeros), entonces en la recuperación del equilibrio, el proceso rápido representa el cambio en la posición del pico de la distribución de tamaños desde el estado 1 al estado 2 como uno o varios monómeros entrando y/o saliendo de las micelas. El proceso lento implica el cambio de todas las micelas, es decir, del estado 2 al 3, sin cambio en el número de agregación. Estos dos procesos se muestran esquematizados en la Figura 1.3. El proceso más lento se asocia a un flujo desde el bloque de los monómeros al de las micelas. Asumiendo que el número de agregación es una variable continua y aplicando un tratamiento totalmente análogo al de calor de conducción, Aniansson y colaboradores propusieron la siguiente expresión para el proceso rápido:

$$\tau_1^{-1} = \frac{k_1^-}{\sigma^2} + \frac{k_1^-}{n} a (1 + c_0) \quad (1.15)$$

donde: -  $\sigma$  es la anchura de la distribución (considerada Gaussiana).

-  $k_1^-$  se considera independiente de  $n$  en la zona micelar.

-  $a = \frac{C_{tot} - \bar{C}_1}{\bar{C}_1}$  y  $C_{tot}$  y  $\bar{C}_1$  son la concentración total de surfactante y la concentración media de monómeros respectivamente.

-  $c_0$  es una medida de la desviación media con respecto al equilibrio y suele ser menor del 1%.

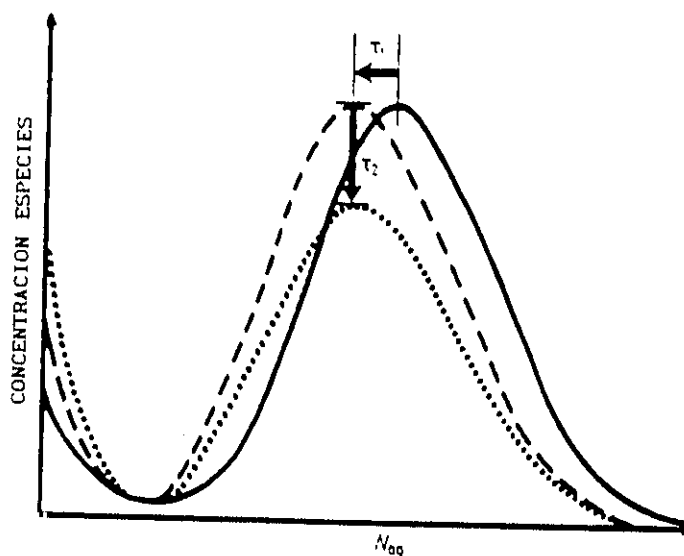


FIGURA 1.3.- Curva de distribución de tamaños micelares.

Si asumimos que  $c_o$  es despreciable e igualando  $\bar{C}_1$  con la CMC tendremos:

$$\tau_1^{-1} = \frac{k_1^-}{\sigma^2} + \frac{k_1^-}{n} \frac{C_{tot} - CMC}{CMC} \quad (1.16)$$

Esta ecuación predice una variación lineal entre  $\tau_1^{-1}$  y la concentración total, de acuerdo con los resultados experimentales. Puesto que el número de agregación puede ser determinado por diversas técnicas, la expresión 1.16 proporciona un medio de obtener no sólo las constantes de velocidad directa e inversa, sino la polidispersidad de la distribución de tamaños micelares.

Para el proceso lento, Aniansson y colaboradores derivaron esta expresión para el tiempo de relajación:



$$\tau_2^{-1} \approx \frac{n^2}{\bar{C}_1 R} \left[ 1 + \frac{\sigma^2}{n} a \right]^{-1} \quad (1.17)$$

donde R es un término que se puede corresponder con el flujo a través de la región crítica dado por:

$$R = \sum_{s=s_1+1}^{s_2} \frac{1}{k_s^- \bar{C}_s} \quad (1.18)$$

donde s es el número de agregación de un agregado en particular y  $\bar{C}_s$  es la concentración de equilibrio de orden s de los agregados.

Este modelo ha resultado muy efectivo en la caracterización del proceso de intercambio monómero-micela para el caso de micelas no-iónicas. Sin embargo, el uso de este modelo para surfactantes iónicos está limitado a aquéllos que formen micelas con un bajo grado de ionización ( $\beta$ ). Recientemente, Hall y Wyn-Jones<sup>177,178</sup> han presentado un modelo fenomenológico que tiene en cuenta este factor. En cualquier caso, este modelo deriva en todas sus expresiones al original de Aniansson cuando  $\beta=0$ .

#### I.2.6.- Solubilización en sistemas micelares acuosos.

La solubilidad de moléculas hidrofóbicas que son insolubles o muy poco solubles en agua aumenta considerablemente con la adición de surfactantes a la disolución<sup>179-181</sup>. Este fenómeno, denominado solubilización, es una consecuencia directa de la formación de micelas en agua. Un significado más general del término solubilización hace referencia a un proceso de disolución espontánea de una sustancia por

micelares estudiados. Se ha demostrado recientemente<sup>185</sup> que los contraiones tienen un papel decisivo en el proceso de solubilización en micelas iónicas. En general, dada una determinada concentración de surfactante, aquellos factores que promuevan la micelización, aumentan la solubilización. La cantidad de especie solubilizada es usualmente proporcional a la concentración de surfactante.

La adición de un electrolito, en el caso de surfactantes iónicos, generalmente aumenta el grado de solubilización<sup>184</sup>. En algunos casos, cuando el solubilizado se localiza en el core micelar, el aumento de solubilización se debe al aumento de volumen por la adición de un electrolito. Sin embargo, la reducción de la repulsión entre los grupos de cabeza cuando se añade un electrolito conduce a un empaquetamiento más compacto de las moléculas de surfactante, resultando en una disminución de la solubilización de compuestos polares localizados en esta zona.

En la mayoría de los casos, el grado de solubilización aumenta con la temperatura, habiendo sido considerado este efecto debido a cambios en las propiedades de solubilidad acuosa de la especie solubilizada y a un cambio en las propiedades de la micela.

#### I.2.6.1.- Efectos de la solubilización en los parámetros micelares.

La solubilización de aditivos orgánicos de bajo peso molecular cambia sustancialmente la CMC del sistema<sup>186-188</sup>, que en general van dirigidos a una disminución de esta magnitud.

Con respecto a la influencia en el grado de asociación del contraión, forma y tamaño de la micela, depende fundamentalmente de

sitio de solubilización. El efecto en la asociación del contraión se considera pequeño, complejo y difícil de predecir.

El efecto en el número de agregación ha sido estudiado en diversos sistemas micelares<sup>189-194</sup>. En general, la solubilización provoca un aumento en el número de agregación de la micela por incrementar el grado de ionización micelar.

Con respecto a la forma de las micelas, suele verse muy afectada por este fenómeno. En general<sup>195</sup>, se ha sugerido que aquellos compuestos que se solubilicen en la capa entre la superficie y el core o en el mismo core, provocan una hinchazón de la micela y un aumento en el radio de las micelas esféricas o esferoides.

### I.3.- CICLODEXTRINAS Y SUS COMPLEJOS DE INCLUSION.

En 1891 Villiers aisló un grupo inusual de oligosacáridos no reductores, por la acción de la bacteria *Bacillus Macerans* en un medio rico en almidón<sup>196</sup>. Sin embargo, hasta 1904 Schardinger<sup>197</sup> no determinó la estructura de dichos compuestos, que resultaron ser oligosacáridos cíclicos constituidos por 6-12 unidades de glucosa unidas con enlaces  $\alpha(1\rightarrow4)$ .

#### I.3.1.- Estructura y Propiedades.

Las ciclodextrinas son oligosacáridos cíclicos, no reductores, constituidos por unidades de  $\alpha$ -D-glucopiranosas unidas con enlaces  $\alpha(1\rightarrow4)$ . Como consecuencia de la conformación  ${}^4C_1$  que presenta cada residuo piranósico y debido también a la falta de rotación libre en torno a los enlaces glicosídicos, estos compuestos no son moléculas totalmente cilíndricas sino que presentan una forma toroidal cónica, con los grupos -OH primarios, O(6), orientados al borde más estrecho del toroide y los -OH secundarios, O(2) y O(3), hacia el borde más ancho del mismo. La cavidad está delimitada por un anillo de átomos de H (los unidos al C5), otro anillo formado por los O de los enlaces glicosídicos y finalmente otro constituido por los átomos de H unidos al C3. Consecuentemente, la molécula toroidal resultante tiene una cavidad y superficie externa relativamente apolares y unos bordes de cierta hidrofiliidad. Mediante estudios de rayos-X se sabe que los H de los grupos hidroxílicos (3) de cada anillo forman puentes de H con los O de los grupos hidroxílicos (2) adyacentes, estabilizándose de esta

forma la molécula. Este enlace por puentes de H intramoleculares, que persiste en solución, estabiliza estas moléculas y se cree que es el responsable en parte de la forma toroidal.

Las ciclodextrinas más importantes son tres, conocidas como  $\alpha$ -,  $\beta$ - y  $\gamma$ -Ciclodextrinas, también conocidas como Schardinger  $\alpha$ -,  $\beta$ - y  $\gamma$ -dextrinas o más sistemáticamente como ciclomaltohexaosa, ciclomaltoheptaosa y ciclomaltoptaosa por estar respectivamente constituidas por 6, 7 y 8 anillos de  $\alpha$ -D-glucopiranos. Existen homólogos de mayor tamaño aunque son difíciles de purificar, mientras que ciclodextrinas con menos de 6 anillos de glucopiranos no son conocidas, probablemente debido a restricciones estéricas.

Una vez presentadas las principales características en cuanto a la estructura de estos compuestos, veamos brevemente cómo se llegó a conocer dicha estructura. Las primeras tentativas de determinar la estructura de las ciclodextrinas datan de 1936 a cargo de Freudenberg y colaboradores<sup>198</sup> que fueron en realidad los primeros en proponer una estructura circular. En los años siguientes, Freudenberg puso a prueba su hipótesis, llegando a la conclusión<sup>199</sup> de que estos compuestos eran oligosacáridos cíclicos constituidos únicamente por residuos D-glucosídicos unidos por enlaces  $\alpha(1\rightarrow4)$ . Como soporte a estas afirmaciones Freudenberg presentó las siguientes evidencias experimentales: 1) la velocidad de hidrólisis en ácido sulfúrico al 51% era demasiado baja para haber algún enlace  $\beta$  lábil presente, 2) una hidrólisis enzimática no aportaba ninguna traza de azúcar que no fuera D-glucosa, 3) las ciclodextrinas no son reductoras, o dicho de otro modo, no presentan un final de cadena reductor y 4) si se llevan a cabo procesos de metilación se obtiene como único producto 2,3,6-tri-O-metil-D-glucosa.

Aunque Freudenberg determinó correctamente la estructura de las ciclodextrinas, se equivocó en el número de anillos de glucopiranososa que constituían la  $\alpha$ - (cinco anillos) y la  $\beta$ -CD (6 anillos) determinados a partir de los valores de pesos moleculares mediante medidas de crioscopia, que se sabe muy sensible a impurezas de bajo peso molecular. Los valores correctos de 6 y 7 fueron determinados por French<sup>200</sup>, que calculó los pesos moleculares a partir de medidas de difracción de rayos-X.

Más tarde, Freudenberg, después de estudiar las medidas de rayos-X de Borchert<sup>201</sup> junto con las medidas de rotación óptica de Cramer<sup>202</sup>, coincidió con French en afirmar que, efectivamente, la  $\alpha$ - y  $\beta$ -CD estaban constituidas respectivamente por 6 y 7 anillos de  $\alpha$ -D-glucopiranososa. Además, propuso que análogamente la  $\gamma$ -CD estaba constituida por 8 anillos, estando en los tres casos estos anillos unidos con enlaces glicosídicos  $\alpha$ .

Finalmente, French y McIntire<sup>203</sup> estudiaron la oxidación periódica de estas tres ciclodextrinas, no encontrando ni ácido fórmico ni formaldehído como productos y concluyendo, consecuentemente, que todas ellas poseían una estructura cíclica, como había propuesto inicialmente Freudenberg. A nivel de anécdota, el nombre de ciclodextrinas, que es como se conoce comúnmente en la actualidad a estos compuestos, parece que fué inicialmente utilizado por Cramer<sup>204</sup> en la presentación de su Tesis Doctoral.

En la Tabla 1.1 se presentan los datos estructurales más relevantes de estos oligosacáridos obtenidos a partir de estudios de rayos-X<sup>205</sup>, así como algunas propiedades físicas interesantes y la Figura 1.4 es una representación esquemática y bidimensional de la ciclomaltoheptaosa o  $\beta$ -CD, a modo de ejemplo.

Tabla 1.1.- Datos estructurales de las CD's.

CICLODEXTRINA	NUMERO ANILLOS	PESO MOLECULAR	SOLUBILIDAD ACUOSA (g/100ml)	DIAMETRO <sup>a</sup> CAVIDAD Å
$\alpha$ -CD	6	972	14.5	4.7-5.2
$\beta$ -CD	7	1135	1.85	6.0-6.4
$\gamma$ -CD	8	1297	23.2	7.5-8.3

ALTURA CAVIDAD: 7.9-8 Å (mediante modelos CPK).

(a) Calculados con Modelos CPK. El valor más pequeño se corresponde con el anillo de átomos de H unidos al C(5) y el mayor se corresponde con el anillo de átomos de H unidos al C(3).

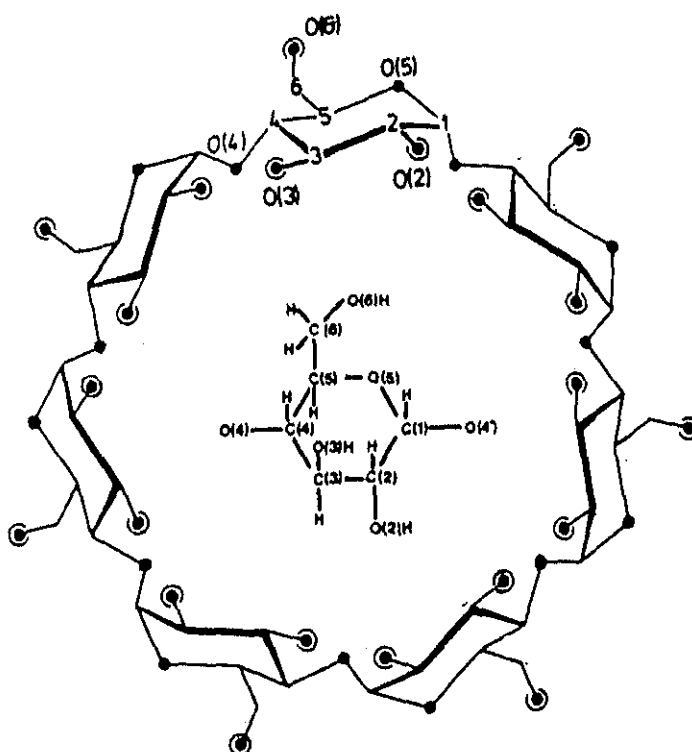


FIGURA 1.4.- Representación bidimensional de la estructura de la  $\beta$ -CD;  
● , átomos de O; ⊙ , grupos -OH.

De todos las posibles ciclodextrinas derivadas<sup>206</sup> las más importantes, sobre todo desde el punto de vista industrial, son dos derivados metilados de la  $\beta$ -CD: la 2,6-o-Dimetil- $\beta$ -Ciclodextrina (ver Figura 1.4) y la 2,3,6-o-Trimetil- $\beta$ -Ciclodextrina que se corresponden con una doble y triple sustitución respectivamente de los H de los grupos señalados con los números por grupos metilo. Otro derivado de interés es la Hidroxipropil- $\beta$ -CD. Sus características estructurales son muy similares a la de la  $\beta$ -CD, si bien su solubilidad es marcadamente superior. Son menos utilizadas a nivel de laboratorio porque, dado su difícil proceso de síntesis, su precio es elevado.

### I.3.2.- Síntesis.

No es objetivo de este apartado describir minuciosamente el proceso de síntesis de estos compuestos tanto a nivel de laboratorio como industrial, aunque sería interesante, al menos, esbozar los puntos básicos de este proceso.

Aunque inicialmente aisladas por Villiers, fué Schardinger quien, en 1904, descubrió el papel imprescindible de la bacteria *Bacillus macerans* en la formación de estos compuestos cristalinos. Sin embargo, la síntesis no se desarrolló a nivel industrial hasta que, mucho más tarde, los avances en la enzimología aplicada a la industria del almidón y azúcar no alcanzaron un nivel importante.

En líneas generales, las ciclodextrinas se obtienen por degradación enzimática del almidón<sup>197,207-209</sup>, un polisacárido lineal constituido por unidades de glucosa enlazadas con uniones  $\alpha(1\rightarrow4)$  y dispuestas en forma helicoidal, con 6 anillos de glucosa por vuelta.



"molécula anfitriona", forma o posee una cavidad dentro de la cuál puede admitir una "molécula huésped", resultando una asociación estable sin necesidad de que concurren ningún tipo de enlaces covalentes entre ambas moléculas. Sólo fuerzas de interacción secundarias, como veremos más adelante, son las responsables de mantener estables los complejos de inclusión.

Esta propiedad de las ciclodextrinas fué descubierta por Schardinger<sup>210</sup>, que utilizaba los complejos con alcohol, cloroformo y éter como medio de precipitación y separación de sus dextrinas cristalinas y los complejos con iodo para discernir entre la  $\alpha$ - y la  $\beta$ -CD. Pero fueron Freudenberg y colaboradores<sup>211</sup> los primeros en interpretar estos complejos como un fenómeno de inclusión de la molécula huésped en la cavidad de la ciclodextrina, sugiriendo incluso que eran fuerzas e interacciones de tipo hidrofóbico el factor fundamentalmente responsable de este tipo de asociación.

Otra característica importante de estos complejos es que, en contraste con otros tipos de complejos de inclusión (tipo "host-guest") como por ejemplo los clatratos, mantienen la estructura del estado sólido en solución, hecho puesto de manifiesto por Cramer<sup>212-214</sup> mediante medidas de espectros de absorción de complejos de ciclodextrinas con colorantes en disolución.

Aunque la hipótesis inicial de Freudenberg en cuanto a que la formación del complejo tenía lugar por inclusión de la molécula huésped en la cavidad de la ciclodextrina fué aceptada, no existía en realidad ninguna evidencia experimental directa, ni en solución, ni en estado sólido. Lautsch<sup>215</sup> y colaboradores habían encontrado, mediante medidas espectrofotométricas, que los complejos de una serie de colorantes con las ciclodextrinas obedecían la ley de las proporciones

Por otra parte, cuando esta molécula queda incluida en la cavidad de la ciclodextrina experimenta cambios en sus propiedades fisicoquímicas y en su reactividad química debido al cambio sufrido en su entorno más próximo al pasar de la solución a la cavidad, siendo estos cambios, como veremos más adelante, decisivos en sus aplicaciones industriales y también importantes como método de detección de dichos complejos mediante técnicas muy diversas: espectroscopía de absorción UV-Visible<sup>218</sup>, fluorescencia<sup>219</sup>, dicroísmo circular<sup>220</sup>, RMN<sup>221</sup>, valoraciones ácido-base<sup>222</sup>, solubilidad<sup>223</sup>, conductividad<sup>224</sup>, velocidad del sonido<sup>225</sup>, etc.

Puesto que es el fenómeno de inclusión el protagonista principal de la formación de este tipo de complejos, es interesante tener presentes todos los factores responsables del mismo.

#### I.3.3.1.- Factores que intervienen en la formación de los Complejos de Inclusión.

##### a) Factor Tamaño.

Unos de los requisitos más importantes en la formación de estos complejos de inclusión (CD:SUBSTRATO) es que el tamaño de la "molécula huésped" sea el apropiado para introducirse en la cavidad de la ciclodextrina. Si el substrato es demasiado grande simplemente no podrá darse el fenómeno de inclusión y por tanto no habrá asociación entre ambos. Por el contrario, si es una molécula muy pequeña pasará en una y otra dirección a través de la cavidad y tampoco será posible la asociación.

Es precisamente este factor el utilizado como método de

separación de las distintas ciclodextrinas. Así, la  $\gamma$ -CD puede ser separada de una solución de  $\alpha$ -,  $\beta$ - y  $\gamma$ -CD, por precipitación de su complejo con antraceno, que evidentemente es una molécula lo suficientemente grande para que forme complejos con la  $\alpha$ - o la  $\beta$ -CD.

A modo de referencia encontramos que la constante de asociación (ampliamente analizada en apartados siguientes) del carboxilato de adamantano es  $10^5 \text{ M}^{-1}$  con  $\beta$ -CD, mientras que se reduce a  $10^3 \text{ M}^{-1}$  con  $\gamma$ -CD y a  $10^2 \text{ M}^{-1}$  con  $\alpha$ -CD. La razón es obvia; el adamantano, con un diámetro aproximado de  $7 \text{ \AA}$  se ajusta suave y perfectamente a la cavidad de la  $\beta$ -CD que también tiene ese diámetro (consultar Tabla 1.1 del apartado anterior), mientras que apenas sí puede penetrar en la cavidad de la  $\alpha$ -CD con una sección transversal de  $5.8 \text{ \AA}$ . En el caso de la  $\gamma$ -CD, con un diámetro de  $8.5 \text{ \AA}$ , sí que puede incluirse pero tiene espacio suficiente como para que la asociación sea más lábil.

Con todas estas evidencias parece claro que el justo acoplamiento de tamaños entre la molécula anfitriona y la huésped va a ser uno de los factores decisivos que gobiernan el fenómeno de inclusión entre ambas moléculas.

#### b) Fuerzas de Asociación.

Aunque se ha estudiado ampliamente cuáles son las fuerzas que gobiernan el fenómeno de complejación<sup>226-228</sup>, éste no está del todo claro. El principal problema surge al encontrar enormes diferencias en las constantes de asociación obtenidas para un gran número de complejos de ciclodextrinas con distintos sustratos. Estas, dependiendo no sólo del sustrato sino también de la ciclodextrina, pueden llegar a diferir en un factor de 6000. En general, hay dos tendencias claras para explicar este fenómeno de inclusión: uno hace

referencia a la expulsión de las moléculas de agua del interior de la cavidad como consecuencia directa de la penetración de la molécula de substrato en la ciclodextrina, y la otra se centra mayormente en la pérdida del exceso de energía asociada a la conformación inicial de la ciclodextrina. Veamos brevemente cada una de ellas.

#### b.1.- EXPULSION DE AGUA DE LA CAVIDAD.

Aunque estos fenómenos de inclusión también han sido observados en medios no acuosos, se ha encontrado que la asociación en estos casos entre las moléculas implicadas es mucho más débil que cuando el fenómeno tiene lugar en medio acuoso, poniendo de manifiesto que uno de los factores gobernantes en el fenómeno son las interacciones hidrofóbicas entre el substrato y la cavidad apolar de la ciclodextrina.

Connors y Pendergast<sup>229</sup> con su trabajo pusieron en evidencia este hecho, observando una relación proporcional inversa entre la estabilidad del complejo y la solubilidad en agua del substrato. También observaron una relación directa entre la estabilidad del complejo y el coeficiente de partición del substrato entre la ciclodextrina y el octanol, prueba que se sugiere como medida de hidrofobicidad<sup>230</sup>. También se encontró que las moléculas huésped que tuvieran alguna porción apolar (tal es el caso de los surfactantes) favorecían considerablemente el proceso de inclusión<sup>231</sup>, dando más paso a la idea de asociar la estabilidad del complejo con las interacciones hidrofóbicas. Sin embargo, clásicamente, las interacciones hidrofóbicas se caracterizan por una entropía de asociación<sup>232</sup> positiva, en contraste con lo que ocurre en los complejos de inclusión con ciclodextrina donde el factor decisivo es

un cambio de entalpía favorable. Por ello, Griffiths y Bender<sup>226</sup> sugirieron que el caso que nos ocupa es un ejemplo de "interacción hidrofóbica atípica". Para explicar este cambio de entalpía negativo, estos autores argumentaron que las moléculas de ciclodextrina "vacías" contienen moléculas de agua asociadas que están imposibilitadas para complementar su asociación por puentes de H con las moléculas de agua adyacentes, representando por tanto moléculas "ricas" desde el punto de vista entálpico. La inclusión de una molécula en la cavidad desplazaría estas moléculas de agua altamente energéticas dando lugar a un aumento neto en los enlaces de H y consecuentemente a un término entálpico de asociación favorable. De hecho, como se verá en el siguiente apartado, la medida de los parámetros termodinámicos para la inclusión de diversos compuestos en las CD's ha arrojado valores negativos para este término entálpico.

Los volúmenes de las cavidades de  $\alpha$ -,  $\beta$ - y  $\gamma$ -CD y, por tanto, el número de moléculas de agua que pueden alojar varían considerablemente<sup>233</sup>. Asumiendo que son prácticamente cilíndricas y trabajando con las dimensiones moleculares de Cramer<sup>218</sup>, se puede hacer un cálculo aproximado de cuántas moléculas de agua caben en las respectivas cavidades de las ciclodextrinas, mostrándose los resultados en la siguiente Tabla 1.2:

Tabla 1.2.- Estimación del Volumen de la cavidad y del número de moléculas de agua existentes en el interior de la misma.

CICLODEXTRINA	$V / \text{\AA}^3$	MOLEC. AGUA
$\alpha$ -CD	176	6
$\beta$ -CD	346	11
$\gamma$ -CD	510	17

Saenger y colaboradores<sup>234-236</sup> mediante rayos-X y difracción de neutrones obtuvieron para la  $\beta$ -CD un valor medio de 6.13 moléculas de agua por cavidad, lo cuál da validez a nuestro cálculo aproximado.

Con estos resultados, parece evidente que a medida que aumenta en una unidad de glucosa la molécula de ciclodextrina, también aumenta considerablemente el volumen de "agua rica en energía" en el interior de la cavidad. No obstante, a medida que ésta va creciendo, el agua desplazada cada vez se va asemejando más en su contenido energético al agua que actúa de disolvente, llegando un momento en que este argumento deja de tener peso como fuerza decisiva en el proceso de inclusión. Es impreciso, en cualquier caso, cuán grande debe ser la cavidad para que este fenómeno sea evidenciado. Así, el que la  $\gamma$ -CD se asocie más débilmente con substratos aromáticos de lo que lo hace la  $\beta$ -CD es consistente con la idea de que se ha sobrepasado cierto volumen de cavidad crítico y este argumento ha dejado de tener prioridad. Dicho de otro modo, el agua del interior de la cavidad de la  $\gamma$ -CD no es ya agua energética y entálpicamente rica. Así, de una forma aproximada podríamos decir que las moléculas de agua confinadas

en un espacio mayor de los  $3.5 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$  de la cavidad de la  $\beta$ -CD empiezan a alcanzar las propiedades energéticas del agua como disolvente.

En este punto, tenemos por tanto dos factores que juegan un papel importante en el fenómeno de inclusión: a medida que la cavidad crece, el agua desplazada se asemeja más al agua disolvente, pero, aún con un menor contenido energético, es mayor el volumen de agua desplazado.

#### b.2.- DISMINUCION DE LA ENERGIA CONFORMACIONAL DE LA CICLODEXTRINA.

En cualquier caso, las tendencias observadas en la estabilidad de diversos complejos y en sus constantes de asociación pueden ser también explicados en base a otro argumento: la disminución de energía de la conformación inicial de la ciclodextrina al formarse el complejo.

Una contribución adicional a la entalpía de asociación fué propuesta por Saenger y colaboradores<sup>237</sup>. Mediante medidas de difracción de rayos-X estudiaron el cristal hexahidratado de la  $\alpha$ -CD y encontraron que una de las unidades glucosídicas estaba rotada mostrando una disposición ortogonal con respecto a las otras cinco, con el fin de formar enlaces por puentes de H con el agua incluida en la cavidad de la ciclodextrina. También encontraron que el anillo de átomos de H que delimitaba la cavidad estaba distorsionado. Esta atípica disposición de las unidades de glucosa parece, en principio, sólo observada en la  $\alpha$ -CD. Sin embargo, cuando esta ciclodextrina se acompleja con otra molécula, las estructuras cristalinas muestran un anillo de H sin distorsionar y ninguna unidad de glucosa rotada. Para explicar este hecho, Saenger sugirió que, en agua, la molécula de  $\alpha$ -CD

presenta una conformación altamente energética y consecuentemente, cuando una molécula huésped se incluye en la cavidad y desplaza el agua que en ella se aloja para formar un complejo de inclusión, un cambio conformacional tiene lugar en la molécula de  $\alpha$ -CD que pasa de ser una molécula "tensa" a ser una molécula "relajada". De acuerdo con Saenger, por tanto, el proceso de formación de complejos de inclusión con la molécula de  $\alpha$ -CD va acompañado de un descenso energético que viene a contribuir al término entálpico de asociación favorable.

En los casos de  $\beta$ -CD y  $\gamma$ -CD, este cambio de conformación al formarse el correspondiente complejo de inclusión parece no ser operativo puesto que estas moléculas no parecen presentar una conformación energética desfavorable. No obstante, resulta discutible que en el caso de la  $\alpha$ -CD, este cambio conformacional evidenciado experimentalmente<sup>223,238-240</sup> sea el responsable de la estabilidad del complejo. Como prueba de ello, Bergeron y Meeley<sup>233</sup> mostraron que la metilación de los grupos hidroxilo primarios de la  $\alpha$ -CD, que en principio pensaron debería afectar considerablemente a la facilidad de rotación de una de las unidades glucosídicas, en realidad causa tan sólo un pequeño cambio en la estabilidad del complejo resultante. Es decir, este argumento no parece tener una importancia decisiva en el fenómeno de complejación.

A la vista de todos estos datos se podría concluir que, si bien hay que tener en cuenta este factor, parece evidente que tiene poco peso en el balance final de las fuerzas implicadas.

#### b.3. - FACTORES FISICOS.

Aunque este balance de interacciones hidrofóbicas parece uno de los factores fundamentales que gobiernan el proceso de complejación,



existen ciertas evidencias experimentales que no pueden ser explicadas basándose únicamente en este argumento. Por ejemplo, Van Etten y colaboradores<sup>227</sup> observaron una relación aproximadamente lineal entre el logaritmo de la constante de disociación y la refracción molar del substrato, para una serie de fenilacetatos substituídos. Puesto que la refracción molar está relacionada con la polarizabilidad, este hecho sugiere la participación en el proceso de inclusión de fuerzas de van der Waals, es decir, interacciones dipolo-dipolo permanentes y fuerzas de dispersión de London. Más pruebas que apoyan este argumento fueron aportadas por Bergeron y colaboradores<sup>241</sup>, quienes encontraron que el anión 4-nitrofenolato se asociaba unas 100 veces más con la  $\alpha$ -CD que el 4-nitrofenol a pesar de que las dos moléculas penetraban en la cavidad por el grupo nitro. Esta diferencia de estabilidad fué previamente notada por Connors y Lipari<sup>222</sup>, quienes la atribuyeron a la gran deslocalización de carga del anión.

La dependencia de la estabilidad del complejo con respecto a la polarizabilidad de la molécula huésped fué correctamente predicha hace muchos años por Broser<sup>242</sup>. De acuerdo con este autor, el hecho de que la molécula de ciclodextrina tenga cierta forma cónica significa que los momentos dipolares de los grupos hidroxilo de cada unidad de D-glucosa no se cancelan, confiriendo a la ciclodextrina un momento dipolar resultante dirigido a lo largo del eje de la ciclodextrina a través de la cavidad. Este momento dipolar produce un campo eléctrico dentro de la cavidad responsable de la afinidad de las ciclodextrinas por moléculas de alta polarizabilidad.

La participación de fuerzas de van der Waals en el proceso de inclusión es también consistente con el análisis de estructuras cristalinas; las distancias interatómicas entre el substrato y la

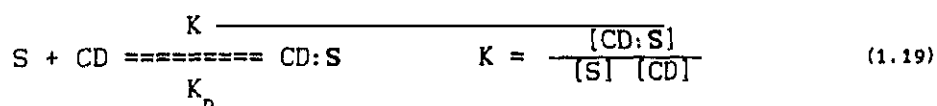
ciclodextrina obtenidas son características de interacciones de van der Waals. La existencia de puentes de H también ha sido demostrado cristalográficamente en algunos casos<sup>243,244</sup>. La existencia de complejos de inclusión entre ciclodextrinas y compuestos incapaces de formar estos puentes de H, tales como gases nobles y alcanos<sup>245</sup>, así como el hecho de que las ciclodextrinas totalmente metiladas son también capaces de formar complejos estables, sugiere que la existencia de puentes de H no es, en general, un factor decisivo en el proceso de complejación.

Es decir, indudablemente tanto las interacciones hidrofóbicas como las interacciones de van der Waals juegan un papel muy importante en el proceso de formación del complejo de inclusión, aunque la contribución relativa de cada tipo de interacción va a depender de las propiedades químicas del sustrato. Tanto la teoría de la disminución de la energía conformacional como la de la expulsión de las moléculas de agua energéticamente ricas de la cavidad de la ciclodextrina, sugieren que, independientemente de la forma en que el sustrato penetre en la cavidad, a medida que relaje energéticamente el anillo o desplace una gran cantidad de agua la asociación será efectiva. Cuanto más eficaz sea el sustrato ejecutando estas dos "funciones", mayor será la asociación y la estabilidad del complejo resultante. Pero existen casos en que estos argumentos dejan de tener un peso mayoritario, cobrando una mayor relevancia las fuerzas de dispersión de London y las interacciones dipolo-dipolo. Evidentemente, la contribución de éstas últimas varía con la naturaleza polar del sustrato, siendo de menor importancia a medida que éste es menos polar. Por último, recordar que la existencia de un adecuado

acoplamiento de tamaños es un requisito imprescindible para la formación y estabilidad del complejo resultante.

### I.3.3.2.- Termodinámica del Proceso de Inclusión.

La formación de complejos de inclusión entre una ciclodextrina (CD) y otra molécula sustrato (S) de acuerdo con un posible esquema:



puede ser descrito a través de su constante de asociación K o de disociación  $K_D$  ( $=1/K$ ).

Los valores de K determinados por diversos métodos caen, en general, en torno a  $10^2 - 10^3 \text{ M}^{-1}$ , que es un valor característico de asociaciones fuertes. Es importante resaltar que no existe una correlación obvia entre las propiedades químicas o grupos funcionales de los sustratos y las constantes de disociación. Dicho de otro modo, parece que el proceso de inclusión no depende prioritariamente del carácter de la molécula huésped.

Los parámetros termodinámicos  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  pueden ser obtenidos de la dependencia de K con la temperatura. El descenso de  $\Delta G^\circ$  asociado a la formación de estos complejos, generalmente es debido al término negativo de  $\Delta H^\circ$  que acompaña siempre al proceso. Sin embargo,  $\Delta S^\circ$  puede ser negativo o positivo, aunque la mayoría de los sustratos estudiados parecen conducir a  $\Delta S^\circ < 0$ , hecho que en el apartado anterior se ha relacionado con una "interacción hidrofóbica atípica". Para aquellos casos en que se sigue un comportamiento "normal" con  $\Delta S^\circ > 0$ ,

la estabilidad del complejo se debe a un efecto hidrofóbico clásico, es decir, el factor decisivo es el aumento de entropía por ruptura de microentornos de moléculas de agua ordenadas en torno a la molécula sustrato apolar. Tabushi y colaboradores<sup>246,247</sup> propusieron para estos casos un "efecto hidrofóbico combinado" constituido por las siguientes interacciones: 1) interacción de van der Waals entre ciclodextrina y molécula sustrato, 2) ganancia de entropía debida a la destrucción del entorno de agua de la molécula huésped y 3) pérdida de entropía por "congelación" de la libertad de movimiento de esta molécula en el interior de la cavidad de la ciclodextrina.

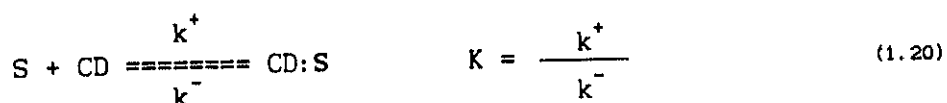
A partir de medidas calorimétricas<sup>248,249</sup> se pueden obtener valores muy precisos de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ . Si se representa  $\Delta H^\circ$  vs.  $\Delta S^\circ$  para distintos sustratos se observa una relación lineal de cuya pendiente se obtiene la denominada temperatura de compensación o de isoequilibrio,  $T_c$ , característica de cada complejo. Los valores de  $T_c$  obtenidos para los complejos de  $\alpha$ -CD y  $\beta$ -CD son respectivamente  $273 \pm 14$  K y  $330 \pm 13$  K. Puesto que este efecto de compensación es comúnmente observado en soluciones acuosas, puede ser atribuido a la participación de moléculas de agua en el proceso de formación de complejo, es decir, a procesos de solvatación que tienen lugar en el medio. De hecho, los valores de  $T_c$  determinados son, dentro del error experimental, consistentes con el rango de 250-320 K característicos de todos los procesos gobernados por fenómenos de solvatación. Parece pues evidente que cambios en la solvatación tanto del sustrato como de la ciclodextrina juegan un papel muy importante en la estabilidad del complejo resultante.

### I.3.3.3.- Cinética del Proceso de Inclusión.

Los parámetros termodinámicos aportan una visión macroscópica del proceso de inclusión, aunque es necesario un estudio cinético para describirlo en detalle.

Aunque se han llevado a cabo un gran número de estudios de equilibrio del proceso de inclusión en las ciclodextrinas, es escasa la investigación cinética al respecto. La razón es que el equilibrio de inclusión es un proceso rápido por lo que se han de utilizar técnicas de reacción rápida: salto de temperatura<sup>218,251,252</sup>, absorción ultrasónica<sup>238-240,253</sup>, técnicas de flujo retenido<sup>254,255</sup>, fosforescencia<sup>256,257</sup>, etc.

En principio, son varios los tipos de complejos de inclusión que pueden darse entre las ciclodextrinas y las moléculas sustrato aunque el más frecuente es el de estequiometría 1:1, es decir, formado por una molécula de ciclodextrina y otra de sustrato, según un esquema global:

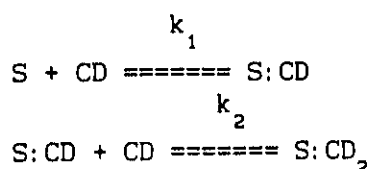


En cualquier caso, para la mayoría de este tipo de procesos de inclusión, se cree que la inclusión en la cavidad de la ciclodextrina transcurre en dos pasos<sup>238,254,255,258-260</sup>: 1) un paso rápido donde el sustrato forma un complejo lábil con la ciclodextrina, seguido de un proceso 2) lento donde el sustrato se introduce en la cavidad, que obedecería a un mecanismo del tipo:



Este último paso es, consecuentemente, el proceso limitante, puesto que se ha comprobado que ninguno de estos procesos está controlado por difusión.

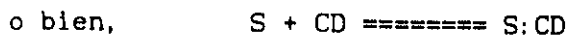
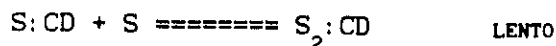
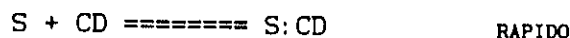
También se han encontrado asociaciones del tipo 2:1 para substratos lo suficientemente largos como para poder aceptar más de una molécula de ciclodextrina, como es el caso de colorantes azo<sup>261</sup>, compuestos bifenílicos<sup>262</sup>, cinamatos<sup>263</sup>, ácidos grasos de cadena larga, surfactantes de cadena larga, etc. El mecanismo correspondiente vendría dado por:



aunque no es abundante la investigación existente de este tipo de inclusión.

Otra posibilidad, restringida sólo a la  $\beta$ -CD y  $\gamma$ -CD por razones obvias, sería una asociación del tipo 1:2, donde en la cavidad de la ciclodextrina se alojarían dos moléculas substrato. En este caso existen dos posibles mecanismos, uno que implicara la previa dimerización de las dos moléculas huésped, y otra que constaría de dos pasos sucesivos para la inclusión de ambas moléculas<sup>251,252,264</sup>.

Finalmente, también se ha encontrado, sobre todo para moléculas que poseen dos grupos aromáticos (ej: Naranja de Metilo), inclusiones del tipo 2:2<sup>251,252,264</sup> caracterizadas por un posible mecanismo en tres pasos:



implicando una dimerización.

Podríamos decir pues como conclusión final que, en general, el fenómeno de inclusión transcurre en las siguientes etapas:

- 1) Aproximación de ciclodextrina CD y sustrato S.
- 2) Eliminación de las moléculas de agua de la cavidad de ciclodextrina y del entorno de la molécula huésped.
- 3) Asimilación de este agua por el disolvente.
- 4) Interacción S-CD como resultado del balance de factores analizado en el apartado anterior.
- 5) Reconstitución de la estructura hidratada del complejo resultante.

#### I.3.4.- Aplicaciones.

El creciente número de publicaciones y patentes con respecto a estos complejos de inclusión en los últimos 20 años muestra que el interés general por sus propiedades físicas y químicas ha aumentado considerablemente.

Se podrían distinguir, en principio, dos vías de interés por estos compuestos, una meramente científica, de investigación y otra claramente enfocada a sus aplicaciones industriales.

Desde el punto de vista científico, son compuestos de gran interés por numerosas razones: 1) al existir como tales en solución acuosa (en contraposición a los clásicos clatratos) suministran una información muy valiosa para estudiar interacciones hidrofóbicas tan importantes en sistemas biológicos y en general interacciones intermoleculares no covalentes, 2) al actuar como catalizadores en numerosas reacciones químicas, también son usados como modelos enzimáticos para estudiar interacción enzima - sustrato, problemas topoiquímicos, interacciones fármaco - organismo receptor, etc., 3) se utilizan frecuentemente como catalizadores en reacciones de hidrólisis<sup>227</sup>, descarboxilación<sup>265,266</sup>, hidrogenación de olefinas<sup>267</sup>, reacciones de sustitución específica de los compuestos incluidos<sup>268</sup>, etc.

Es, sin embargo, su aplicación industrial lo que ha despertado un mayor interés. El punto en común que se puede destacar en cualquiera de las múltiples aplicaciones que a continuación se van a reseñar es el siguiente: cuando una molécula huésped se incluye en la cavidad de la ciclodextrina, sus propiedades físicas y químicas originales se ven modificadas. Así, la formación del complejo de inclusión suele ir acompañada de un efecto protector a las moléculas incluidas, de posibles ataques térmicos o fotoquímicos, procesos de oxidación, hidrólisis o sublimación, etc. provenientes del medio. Por otra parte, y quizá sea ésta una de las características más importantes, la solubilidad acuosa de sustancias poco hidrosolubles aumenta considerablemente con el fenómeno de la inclusión debido al carácter apolar de la cavidad de la ciclodextrina, lo cual puede ser importante en procesos de extracción de compuestos con grupos o porciones apolares, como los ácidos grasos, surfactantes, vitaminas



liposolubles, compuestos aromáticos, etc.

Además, en este proceso de inclusión se crean uniones específicas que le confieren cierto comportamiento selectivo, muy interesante en su aplicación como catalizadores químicos, síntesis estereoespecíficas o procesos de cromatografía.

Aunque no es objeto de esta Memoria dar una relación extensa de las diversas aplicaciones industriales de las ciclodextrinas y de sus complejos de inclusión, sí resultaría interesante resaltar alguna de las más importantes. Así, la industria alimentaria se vale de los complejos que las ciclodextrinas forman con determinadas sustancias para aumentar la estabilidad de compuestos volátiles (olores, colores y sabores), protegerlos de oxidaciones o hidrólisis (edulcorantes) o por el contrario para enmascarar olores y sabores desagradables<sup>269</sup>, para favorecer la separación de agua en las emulsiones (cremas, mahonesa, rellenos de confitería, etc.), prolongar la persistencia del sabor (dulces), extracción de elementos no deseados (colesterol, ácidos poli-insaturados), etc.

Por otra parte, la industria farmacéutica necesariamente ha de estar siempre interesada en potenciar la biodisponibilidad de algunos fármacos, aumentando su solubilidad<sup>270,271</sup>, reduciendo sus efectos secundarios, enmascarando olores y sabores desagradables, alargando o disminuyendo según convenga el tiempo de acción de un determinado fármaco y, en general, aumentando su estabilidad.

La industria cosmética hace uso de estos complejos para reducir efectos irritantes de algunos productos, para aumentar el tiempo de persistencia de un determinado perfume, o por el contrario para enmascarar un olor desagradable, etc.

Por último, en la industria agroquímica<sup>272</sup>, mediante este tipo de

procesos, se puede aumentar la estabilidad, solubilidad y biodisponibilidad y se reduce la toxicidad y mal olor de herbicidas, fungicidas, etc.

Es decir, en cualquiera de los ejemplos citados hay un rasgo común importante: al formarse el complejo de inclusión, la molécula incluida queda protegida en cierta forma de su entorno, y en base a este hecho se puede enmascarar o inhibir cualquier propiedad no deseada, o, por el contrario, potenciar alguna característica interesante desde algún punto de vista.

Es importante recordar que ese complejo está gobernado por un equilibrio de asociación y este a su vez por la constante K correspondiente, es decir, todos son procesos reversibles.

Por último, reseñar que las ciclodextrinas, como lo demuestran gran cantidad de estudios toxicológicos<sup>273-275</sup>, son inocuas y no tóxicas para los organismos vivos, estando su uso legalmente autorizado en toda Europa.

#### I.4.- VELOCIDAD DEL SONIDO Y CONDUCTIVIDAD: PROPIEDADES DE EQUILIBRIO.

##### I.4.1.- Velocidad del Sonido.

La principal característica de la propagación del sonido es el hecho de que para la mayoría de los casos experimentales se trata de un proceso adiabático. Las ondas sonoras se propagan a través de los medios por sucesivas compresiones y rarefracciones de elementos diferenciales de volumen. Sólo cuando la frecuencia de la onda es lo suficientemente baja se puede considerar el sistema en equilibrio local en cada momento y la velocidad constante con la frecuencia. Para ello, el periodo de oscilación acústica ha de ser mayor que el tiempo de relajación característico. Cuando estos dos tiempos son comparables en magnitud, la velocidad del sonido es una función de la frecuencia.

Considerando la onda sonora una onda plana longitudinal, que se propaga a través de un medio homogéneo de densidad uniforme, por sucesivas compresiones y rarefracciones originando un desplazamiento de los planos moleculares con respecto a sus posiciones medias, y asumiendo que dichas compresiones y rarefracciones son reversibles y adiabáticas, se puede demostrar que la velocidad del sonido,  $u$ , se relaciona con la compresibilidad adiabática  $\kappa_s$  a través de la conocida expresión:

$$\kappa_s = 1/\rho u^2 \quad (1.21)$$

donde 
$$\kappa_s = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_s \quad (1.22)$$

Las aplicaciones derivadas del estudio de ondas elásticas de alta

frecuencia (ultrasonidos) son de gran importancia en cualquiera de los diferentes estados de agregación de la materia. Por ello, las técnicas ultrasónicas, en general muy poco desarrolladas en nuestro país, son muy versátiles y permiten realizar estudios de muy diversos tipos en sistemas líquidos, sólidos y gaseosos.

La medida de la velocidad del sonido en fluidos ofrece un medio de obtener datos termodinámicos de equilibrio, a los que no es sencillo acceder por otros métodos experimentales. Es una propiedad capaz de detectar con gran precisión cualquier cambio estructural que tenga lugar en el medio objeto de estudio. Así, mediante diversas técnicas que miden velocidad del sonido, como las conocidas técnicas de pulsos, interferométricas, de reverberación, etc., se han llevado a cabo numerosos estudios en líquidos, puros o mezclas, con el objetivo de determinar propiedades termodinámicas de interés, como la compresibilidad adiabática<sup>276-278</sup> (conjuntamente con medidas de densidad), propiedades de exceso<sup>279-281</sup>, etc.

#### I.4.1.1.- Velocidad del Sonido en Sistemas Micelares.

En el campo de los sistemas micelares, la medida de la velocidad del sonido ha sido utilizada ampliamente como medio para determinar un parámetro de suma importancia en estos sistemas como es la *concentración micelar crítica*, definida ya en el primer apartado de este capítulo como la concentración de surfactante a partir de la cuál se forman micelas en disolución. La onda sonora, a su paso a través de la disolución, "distingue" con mucha precisión un claro cambio en la estructura, orden o compresibilidad del medio debido a la formación

de micelas. Ello se traduce en que a partir de una representación de  $u$  vs. [Surfactante] se podrá determinar el valor de la CMC como la concentración para la cuál la velocidad del sonido experimenta un claro cambio en su comportamiento o hábito.

Varios grupos de investigación han procedido de esta forma para obtener valores de CMC de diversos sistemas micelares y para estudiar cómo afectan factores como la temperatura o la presencia de un tercer componente al proceso de micelización. Así, Zielinski et al. han estudiado la variación de fuerza iónica del medio por adición de una sal a la transición de micelas esféricas a micelas cilíndricas a temperatura constante<sup>282</sup> y en función de la temperatura<sup>283</sup>. Por otra parte, a partir de medidas conjuntas de velocidad del sonido y de densidad en función de la temperatura han estudiado la dependencia de la compresibilidad adiabática con  $T$  y han propuesto un modelo para obtener compresibilidades adiabáticas aparentes del surfactante en forma monomérica y en forma micelar<sup>284</sup>. También han determinado, del estudio de velocidad del sonido en función de  $T$  para diversos surfactantes, parámetros termodinámicos tan importantes como  $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$  y  $\Delta S_m$  (donde  $m$  hace referencia al proceso de micelización).

Otros autores, como Shinoda et al.<sup>286</sup>, De Lisi et al.<sup>287</sup> y Vikingstad et al.<sup>288</sup>, han estudiado la dependencia de los volúmenes molares parciales de diversos surfactantes con la temperatura y con la presión. Backlund et al.<sup>107</sup> se ha centrado en la dependencia de la velocidad del sonido con  $T$  de micelas de bromuro hexadeciltrimetilamonio. Verrall et al.<sup>289,290</sup> han llevado a cabo este tipo de estudios en sistemas terciarios y cuaternarios, con un alcohol y/o un aceite, como paso intermedio hacia el campo de las microemulsiones, etc.

#### I.4.2.- Conductividad.

La conductancia de un conductor cualquiera se define como la inversa de su resistencia, que viene dada por la expresión:

$$R = \eta \frac{l}{s} \quad (\Omega) \quad (1.21)$$

donde  $l$  = longitud en cm

$s$  = sección en  $\text{cm}^2$

$\eta$  = resistividad específica del conductor en  $\Omega \cdot \text{cm}$

La inversa de la resistividad específica es la *conductividad específica*  $\kappa$  ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ),

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{s} \quad (1.22)$$

Para disoluciones de electrolitos, la magnitud  $l/s$  se conoce como constante de la célula de medida y depende de la geometría de la misma. En general, viene dada por el fabricante del conductímetro, aunque es conveniente determinarla siempre midiendo la resistencia  $R$  de una disolución de conductividad conocida, generalmente KCl.

Aunque la magnitud que se mide experimentalmente es la conductividad específica  $\kappa$ , cuando se trata de disoluciones la conductividad depende del número de especies cargadas (iones) presentes y es más conveniente trabajar con la denominada *CONDUCTIVIDAD MOLAR*,  $\Lambda_m$ , definida como:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (1.23)$$

donde  $c$  es la concentración molar. A veces se sigue usando la *conductividad equivalente*, que es la conductividad molar dividida por el número de cargas que transporta el ión. Las unidades de  $\Lambda_m$  son  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ , por lo que la relación entre la conductividad específica y la molar viene dado por:

$$\Lambda_m = \frac{1000 \kappa (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})}{c (\text{mol dm}^{-3})} (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}) \quad (1.24)$$

De una representación de  $\Lambda_m$  vs.  $c^{1/2}$  se obtiene información con respecto al tipo de electrolito que se esté estudiando; será fuerte si  $\Lambda_m$  varía linealmente con  $c^{1/2}$ , o débil si  $\Lambda_m$  disminuye bruscamente a concentraciones bajas para estabilizarse a mayores concentraciones.

El valor de  $\Lambda_m$  extrapolado a concentración nula recibe el nombre de *CONDUCTIVIDAD MOLAR A DILUCION INFINITA*,  $\Lambda_m^0$ , y se trata de un valor característico para cada electrolito. En el caso de electrolitos fuertes, Kohlrausch encontró que a bajas concentraciones se cumplía que,

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - A c^{1/2} \quad (1.25)$$

donde  $A$  es una constante. En el caso de electrolitos débiles no se puede hacer esta extrapolación debido al gran aumento que experimenta  $\Lambda$  a altas diluciones.

Fué también Kohlrausch quién enunció en 1875 la conocida *ley de la migración independiente de los iones*, al observar que la diferencia en  $\Lambda_m^0$  para pares de sales con un ión común era aproximadamente constante, independientemente del tipo de electrolito. Este hecho podía explicarse si  $\Lambda_m^0$  se puede expresar como la suma de dos términos

independientes, uno característico del anión y otro del catión, es decir:

$$\Lambda_m^{\circ} = \lambda_+^{\circ} + \lambda_-^{\circ} \quad (1.26)$$

donde  $\lambda_+^{\circ}$  y  $\lambda_-^{\circ}$  representan las conductividades molares a dilución infinita del catión y anión respectivamente.

#### I.4.2.1.- Conductividad en Sistemas Micelares.

La conductividad es otra propiedad también ampliamente utilizada para obtener parámetros de interés en sistemas micelares bajo las más variadas condiciones<sup>47,291,292</sup>. En este caso no se detecta un cambio estructural en el medio, sino un cambio en las movilidades iónicas de los iones que en cada momento están en disolución. En el proceso de micelización, la movilidad del contraión del monómero, por ejemplo, no es la misma cuando dicho monómero está libre y disociado en el seno de la disolución que cuando la micela está formada. Lo mismo se puede decir del monómero con respecto al complejo de inclusión, cuando el proceso se estudia en presencia de ciclodextrina. Es decir, análogamente al caso de la velocidad del sonido, a partir de una representación de  $\Lambda_m$  vs [Surfactante], se podrá determinar la CMC como la concentración para la cuál se observa un cambio claro en el comportamiento o hábito de la conductividad. También, de una forma aproximada, del cociente entre las pendientes post- y pre-micelares se obtiene información del grado de disociación de la micela.

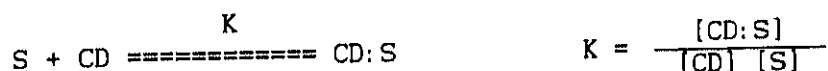


#### I.4.3.- Velocidad del Sonido y Conductividad de Sistemas Micelares en presencia de Ciclodextrinas.

Se han llevado a cabo medidas de conductividad para sistemas formados por surfactante y Ciclodextrina en la región post-micelar<sup>293,294</sup>, pero en cambio son prácticamente nulos hasta el momento los estudios de estos complejos de inclusión mediante la medida de la velocidad del sonido.

Ambas técnicas suministran una valiosa información en cuanto a parámetros tan importantes como concentraciones micelares críticas aparentes CMC\* (definidas como las CMC del sistema CD + Surfactante), estequiometrías y constantes de asociación de los complejos resultantes. Se puede decir, por tanto, que son técnicas complementarias, siendo por regla general la medida de la velocidad del sonido una técnica más precisa para estudiar todo este tipo de equilibrios.

Consideremos que el proceso de formación del complejo de inclusión entre la ciclodextrina y el surfactante transcurre en un sólo paso (asociación tipo 1:1), tal y como viene siendo aceptado en la bibliografía,



donde S representa al surfactante, CD la ciclodextrina y CD:S el complejo de inclusión. Podemos considerar en este punto dos posibles situaciones:

- a) que se mantenga constante la concentración de ciclodextrina

- total y varíe la concentración de surfactante, o bien,
- b) que se mantenga constante la concentración de surfactante total y varíe la concentración de ciclodextrina.

Si definimos  $f$  como el grado de avance de la reacción (acotado entre 0 y 1) con respecto a la concentración total de la especie que se mantiene constante, la expresión anterior queda como,

$$K = \frac{f}{(1-f)(C_s - C_h f)} \quad \text{CASO (a)} \quad (1.27)$$

ó

$$K = \frac{f}{(1-f)(C_h - C_s f)} \quad \text{CASO (b)} \quad (1.28)$$

donde  $C_s$  y  $C_h$  representan las concentraciones totales de surfactante y ciclodextrina respectivamente.

Se puede demostrar que en cada caso  $f$  vendrá dado respectivamente por,

$$f = \frac{1}{2KC_h} \left[ K(C_s + C_h) + 1 - \sqrt{[K(C_s + C_h) + 1]^2 - 4K^2 C_s C_h} \right] \quad (1.29)$$

$$f = \frac{1}{2KC_s} \left[ K(C_s + C_h) + 1 - \sqrt{[K(C_s + C_h) + 1]^2 - 4K^2 C_s C_h} \right] \quad (1.30)$$

donde todas las variables son conocidas excepto la constante  $K$ .

Los grupos de investigación que miden conductividad, tales como Satake y col<sup>295</sup> o Reinsborough y col<sup>296</sup>, suponen una variación lineal de la conductividad equivalente con el grado de avance de la reacción,  $f$ :

$$\Delta\Lambda = \Lambda_f - \Lambda = \Delta\lambda \times f = (\lambda_f - \lambda_a) \times f \quad (1.31)$$

donde  $\Lambda_f$  y  $\Lambda$  representan las conductividades equivalentes en ausencia y presencia de ciclodextrina respectivamente y  $\lambda_f$  y  $\lambda_a$  las conductividades iónicas equivalentes del monómero libre y asociado respectivamente.

A través de las expresiones 1.27 ó 1.28 y 1.29 ó 1.30, que relacionan  $f$  con  $K$  y haciendo uso de un algoritmo de Gauss, ambos grupos de investigación ajustan los datos experimentales de conductividad en función de la concentración, bien sea de surfactante o de ciclodextrina y obtienen la constante de asociación del complejo buscada como un coeficiente del ajuste.

Con la expresión 1.31, donde se supone una dependencia lineal de  $\Delta\Lambda$  con el grado de avance de la reacción, estos investigadores están implícitamente asumiendo que la movilidad del contraión es la misma esté el monómero incluido o no en la cavidad de la ciclodextrina. Esta suposición extremadamente rígida, que conduce a valores de  $K$  dependientes de la concentración de las especies implicadas, ha sido puesta en duda por los mismos grupos a partir de medidas de e.m.f.<sup>297,298</sup>.

Por otra parte, para calcular  $K$  a partir de medidas de velocidad del sonido es necesario encontrar una dependencia funcional de la propiedad medida,  $\Delta u$ , definida como la diferencia en velocidad del sonido en presencia y ausencia de ciclodextrina, y el grado de avance de la reacción  $f$ . Esta función deberá ser tal que, junto con las expresiones 1.27 y 1.28 y trabajando con un algoritmo de ajuste no lineal, permita obtener la constante  $K$  buscada como un coeficiente del

ajuste. El modelo semiempírico propuesto será ampliamente descrito y contrastado en los apartados de Resultados y Discusión de esta Memoria. Esta es la aportación más importante y novedosa de la velocidad del sonido en el campo de los complejos de inclusión.

### I.5.- ESPECTROSCOPIA DE RELAJACION O ABSORCION ULTRASONICA

Relajación es un término que en general se usa para describir la aproximación de un sistema a su posición de equilibrio, después de haber sufrido una perturbación. Todas las técnicas de relajación se basan en el siguiente principio: " cuando un sistema se perturba ligeramente y a consecuencia de ello sufre un pequeño desplazamiento con respecto al equilibrio, la velocidad con que retorna a él es proporcional a la magnitud del desplazamiento, siendo éste un proceso lineal".

Dependiendo de que la perturbación sea única o periódica, tendremos los métodos de relajación directa (que trabajan en tiempo real) o los métodos de relajación periódica (métodos competitivos).

Centrándonos en estos últimos, si la perturbación periódica se aplica de una forma suficientemente lenta, el equilibrio químico puede "seguir" esta distorsión a lo largo de cada ciclo. Por el contrario, si la perturbación oscila muy rápidamente con un período mucho menor que el tiempo de relajación  $\tau$  (tiempo que el sistema tarda en recuperar su posición de equilibrio después de haber sido perturbado), el sistema no podrá acoplarse a la distorsión, quedando de esta forma la posición de equilibrio "congelada".

Para medir estos tiempos de relajación, es necesario encontrar alguna propiedad del sistema que varíe dependiendo de si el equilibrio es "activo" o "inactivo" a la perturbación y medir entonces la frecuencia a la cual tiene lugar la transición entre los dos estados (el inicial y el final). La mayor ventaja de estos métodos es que se basan en el principio de competición, estableciéndose de esta forma una situación estacionaria, que nos permite evitar el problema de

trabajar en tiempo real.

El principio de relajación anteriormente expuesto se puede expresar matemáticamente por:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{x - x_0}{\tau} \quad (1.32)$$

donde  $x_0$  representa la situación final de equilibrio y  $\tau$  es el tiempo de relajación. Por tanto,  $x_0$  podrá expresarse como una función sinusoidal periódica:

$$x_0 = A e^{i\omega t} \quad (1.33)$$

que recibe el nombre de FUNCION DE FUERZA. Una vez se alcanza un estado estacionario,  $x$  podrá expresarse de forma análoga a  $x_0$ , es decir:

$$x = B e^{i\omega t} \quad (1.34)$$

Por tanto, derivando la expresión \*, sustituyendo en \* y despejando  $x$ , resulta,

$$x = x_0 \left[ \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right] \quad (1.35)$$

El término  $\left[ \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right]$  recibe el nombre de FUNCION DE TRANSFERENCIA, pudiéndose separar en una componente real y otra imaginaria de la siguiente forma:

$$\chi = \chi_{\text{REAL}} + \chi_{\text{IMAG}} = \left[ \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] + 1 \left[ \frac{-\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \quad (1.36)$$

donde  $\omega = 2\pi f$  y  $\tau = 1/\omega_r = 1/(2\pi f_r)$ .

El producto  $\omega\tau = f/f_r$ , donde  $f_r$  es la frecuencia de relajación, describe la respuesta del sistema a la FUNCION DE FUERZA. La parte real de la función de transferencia representa la componente de la respuesta que se mantiene en fase con la perturbación, mientras que la parte imaginaria representa la componente que está desfasada  $90^\circ$  con respecto a dicha distorsión.

En la Figura 1.5 se muestra esta respuesta y puede observarse que cuando  $\omega\tau$  es muy pequeño ( $\chi_{\text{REAL}} \gg \chi_{\text{IMAG}}$ ) ésta aparece en fase con la perturbación. Sin embargo, cuando  $\omega\tau$  es muy grande ( $\chi_{\text{REAL}} \ll \chi_{\text{IMAG}}$ ) la respuesta se desfasa  $90^\circ$  y es muy pequeña. Por último, cuando  $\omega\tau = 1$ , las dos componentes son iguales y están desfasadas  $45^\circ$ .

Por otra parte, en la Figura 1.6 se representa la componente real e imaginaria de la función de transferencia frente a  $\omega\tau$ . Si encontramos dos propiedades físicas dependientes de la frecuencia que presenten el mismo comportamiento que estas dos componentes, podremos obtener con facilidad el tiempo de relajación  $\tau$  que buscamos.

Una propiedad física dependiente de la frecuencia y correspondiente a la parte real de la función de transferencia es la VELOCIDAD DEL SONIDO. Esta dependencia de la velocidad del sonido con la frecuencia recibe el nombre de DISPERSION y consecuentemente los métodos experimentales relacionados con ella, METODOS DE DISPERSION. Por el contrario, la parte imaginaria que mide el desfase de la respuesta, representa la pérdida de energía por parte del sistema debido a la relajación y por tanto los métodos experimentales que

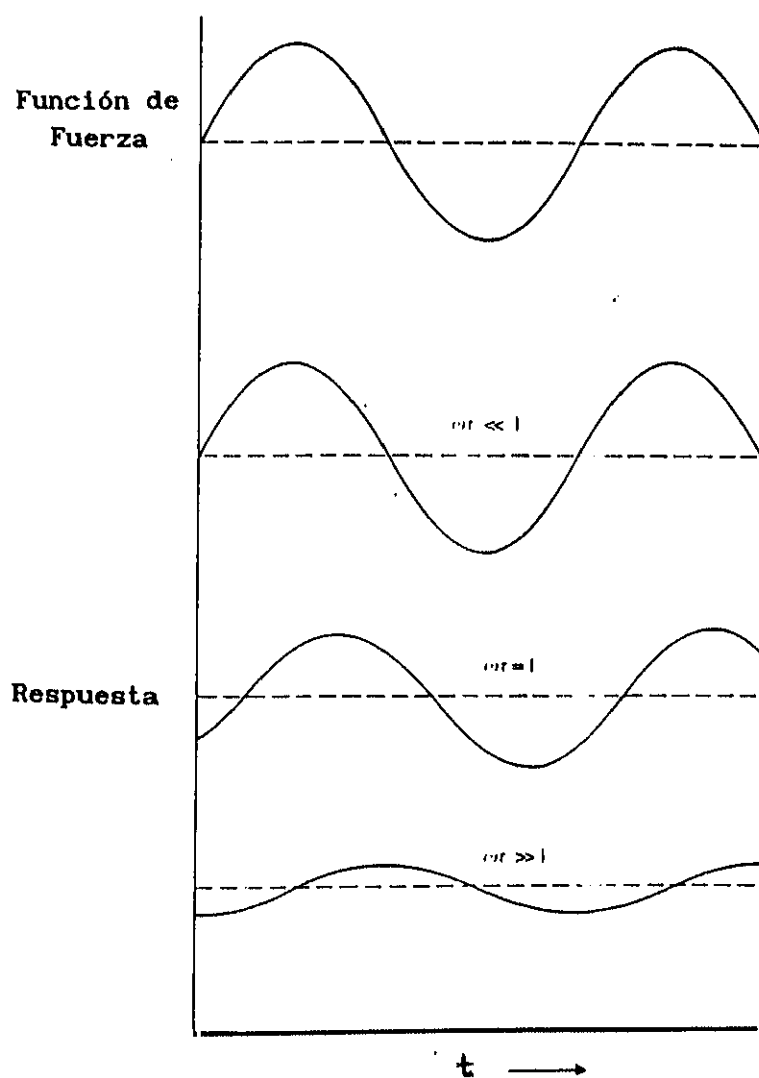


FIGURA 1.5.- Posibles respuestas del sistema a una perturbación sinusoidal en función del valor de  $\omega\tau$ .



emplean esta componente se llaman METODOS DE ABSORCION.

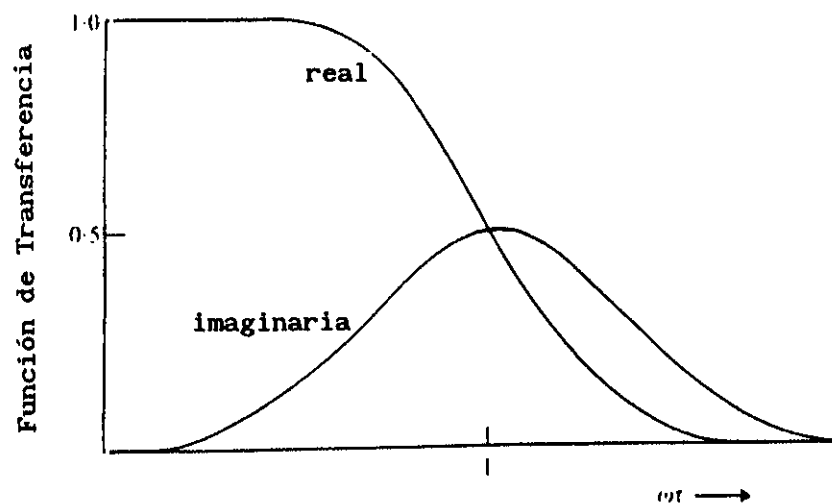


FIGURA 1.6.- Componentes real e imaginaria de la función de transferencia.

En general, el rango de frecuencias ultrasónicas objeto de estudio se extiende desde  $10^4$  hasta  $10^9$  Hz. Los correspondientes tiempos de relajación ( $\tau = 1/2\pi f_r$ ) extienden su intervalo desde aproximadamente  $10^{-5}$  s a  $10^{-10}$  s. El reciente uso de light scattering para producir ondas hipersónicas (Brillouin Scattering) amplía este intervalo hasta  $10^{-11}$  s. Por lo tanto, la espectroscopía de relajación ultra/hipersónica representa una técnica muy interesante para cubrir una zona del intervalo de tiempos cinéticos que hasta ahora no había

sido accesible por técnicas convencionales.

La utilización de los ultrasonidos como herramienta de caracterización y estudio de la dinámica de procesos rápidos data de los años 20. Ya en 1910, Nernst intentó, sin éxito, determinar la velocidad de dimerización del  $\text{NO}_2$  mediante medidas de velocidad del sonido.

En 1920, Einstein sugirió que el equilibrio dinámico del  $\text{NO}_2$  ( $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ ) podría ser fácilmente estudiado por absorción ultrasónica.

Efectivamente, pocos años después, una serie de investigadores detectaron una clara dependencia de la absorción del sonido con la frecuencia en sistemas (tanto líquidos como gaseosos) que implicaran un equilibrio dinámico.

Bazulin fué aparentemente el primero en detectar procesos de relajación tanto en líquidos puros (ácido acético) como en soluciones acuosas de electrolitos (acetato de Zn).

En 1949 ya existía suficiente información para garantizar la publicación de una serie de reviews sobre absorción ultrasónica y velocidad del sonido en fluidos. Es, por tanto, en los años 40 cuando las técnicas ultrasónicas maduraron como herramienta cinética, probablemente potenciadas por el desarrollo de las técnicas de pulsos.

Hasta tiempos muy recientes, el rango de frecuencias más accesible era 10-100 MHz. Medir por encima de 100 MHz suponía un alto nivel de absorción y consecuentemente se necesitaban células de medida muy pequeñas. Por el contrario, medir por debajo de 10 MHz supone que la absorción se hace extremadamente pequeña y serían necesarias células y volúmenes de líquido enormes. Recientemente, debido al considerable avance en la instrumentación de estas técnicas y al

desarrollo de las técnicas resonancia, se ha ampliado el rango de frecuencias de 10 KHz a 10GHz. Además, la cantidad de muestra requerida para hacer el estudio se ha reducido a unos pocos ml de solución, lo cual tiene una considerable importancia, ya que son muchos los sistemas químicos que pueden ser estudiados, incluidos los sistemas bioquímicos donde la cantidad de muestra siempre tiene un gran número de factores limitantes.

#### I.5.1.- Propagación del Sonido. Causas de la Absorción.

El paso de una onda sonora a través de un medio provoca perturbaciones en éste debido a las variaciones de presión y temperatura que acompañan a la onda. Durante la compresión de una unidad de volumen del sistema por la onda sonora, la energía total de este volumen aumenta. Esta energía posee diferentes contribuciones, por ej., traslacional, molecular, vibracional, configuracional e intermolecular (estructural), que no son independientes. Sin embargo, estos intercambios no son instantáneos sino que están gobernados por los tiempos de relajación de los distintos procesos.

A bajas frecuencias, el intercambio de energía ocurre suficientemente rápido (con respecto al paso de la onda) y en la descompresión toda la energía ganada durante la compresión es devuelta a la onda sonora. Sin embargo, si la descompresión ocurre más rápidamente que la velocidad de intercambio entre la energía traslacional y las otras energías, la energía almacenada (por ej. en algún estado conformacional) es devuelta fuera de fase con la onda sonora. Esto se traduce en una pérdida neta de energía de la onda

sonora durante el ciclo de compresión-descompresión. Por tanto, la absorción de energía por parte de la onda (relacionada con el coeficiente de absorción,  $\alpha$ ) aumenta cuando aumenta la frecuencia y será máxima cuando todos los posibles estados puedan ser excitados. A frecuencias mucho más altas, la velocidad de la perturbación es mayor que la de excitación de los estados de energía más altos y la absorción de energía disminuye. Claramente existe una frecuencia a la cuál la cantidad de energía absorbida es máxima, que está relacionada con los distintos tiempos de relajación y las energías de activación entre los distintos estados. El estudio de la curva de la atenuación  $\alpha/f^2$  frente a  $f$ , en distintas condiciones, por ej. temperatura, presión, concentración, etc., da una información muy precisa de los tipos de procesos que ocurren.

Suponiendo que las ondas sonoras son ondas planas armónicas que se propagan a través de un medio con una velocidad  $u$  determinada, y asumiendo que, bajo las condiciones anteriormente expuestas, va a haber una pérdida neta de energía que se va a traducir en una atenuación exponencial de la intensidad de la onda y en un cambio de fase de su velocidad  $u$ , la presión acústica  $P$  a una distancia  $x$  de la fuente vendrá dada por:

$$P = P_0 e^{-\alpha x} e^{i(\omega t - kx)} \quad (1.37)$$

donde  $\alpha$  es el COEFICIENTE DE ABSORCION ULTRASONICA

$k = \omega/u = 2\pi/\lambda$  es la CONSTANTE DE PROPAGACION.

Experimentalmente se ha encontrado que los cambios en la atenuación son mayores (en varios órdenes de magnitud) que los correspondientes cambios de velocidad. Por esta razón vamos, en lo

sucesivo, a centrar nuestra atención preferentemente en la atenuación o absorción del sonido.

Existen una serie de mecanismos mediante los cuáles la onda sonora pierde energía al propagarse en un medio fluido. Entre otras destacamos:

- a) pérdidas por VISCOSIDAD.
- b) pérdidas por CONDUCTIVIDAD TERMICA.
- c) acoplamiento con un equilibrio dinámico (RELAJACION).

A las dos primeras causas se les suele llamar ABSORCION CLASICA. La ATENUACION NO-CLASICA (o RELAJACION) hace referencia a la disipación de energía sonora debido a la perturbación de un equilibrio químico o físico sensible a los cambios de presión o temperatura que acompañan al paso de la onda. Este último factor es el que nos interesa en particular ya que es el que nos puede suministrar información cinética sobre la rapidez con que dicho equilibrio perturbado recobra su situación inicial.

Centrándonos en primer lugar en las pérdidas por viscosidad, STOKES propuso esta expresión para la absorción:

$$\alpha = \frac{2\pi^2}{\rho u^3} \frac{4\eta}{3} f^2 = \frac{2\eta\omega^2}{3\rho u^3} \quad (1.38)$$

donde  $\eta$  = Coeficiente de viscosidad (de cizalladura)  
 $\rho$  = densidad del medio  
 $u$  = velocidad del sonido  
 $f$  = frecuencia de la onda sonora

Para algunos líquidos, las pérdidas de energía por conducción térmica son también importantes. Los puntos del medio donde está

teniendo lugar una compresión debido al paso de la onda sonora tienen una temperatura mayor que aquéllos donde se da una expansión. La expresión que da cuenta de esta atenuación por conducción térmica, es según KIRCHHOF:

$$\alpha = \frac{\gamma-1}{2C_p \rho u^3} K \omega^2 = \frac{2\pi^2}{\rho u^3} (\gamma-1) \frac{K}{C_p} f^2 \quad (1.39)$$

donde

$$\gamma = C_p / C_v$$

K = CONDUCTIVIDAD TERMICA

Estas dos causas clásicas de atenuación del sonido se suelen agrupar (hablamos de absorción viscotérmica) y el resultado se expresa en una forma independiente de la frecuencia:

$$\left( \frac{\alpha}{f^2} \right)_{\text{clas}} = \frac{2\pi^2}{\rho u^3} \left[ \frac{4}{3} \eta + \frac{\gamma-1}{C_p} K \right] \quad (1.40)$$

Esta magnitud  $\alpha/f^2$  suele ser constante excepto en las proximidades de un proceso de relajación.

Sin embargo, en la práctica, los coeficientes de absorción medidos son muy a menudo mucho mayores a los predichos por la ecuación (7). La absorción de "exceso" se considera asociada a FENOMENOS DINAMICOS: isomerismos rotacionales en moléculas orgánicas, cambios de conformación "silla" a conformación "bote" en ciclohexanos sustituidos, equilibrios estructurales en líquidos asociados o asociaciones iónicas en soluciones de electrolitos, etc.

$$\alpha_{\text{exc}} = \alpha_{\text{medida}} - \alpha_{\text{clasica}} = \alpha^{\text{ch}} \quad (1.41)$$

Evidentemente, esta absorción asociada con la dinámica de los

procesos moleculares y relajaciones químicas es la que nos interesa.

La absorción resultante de la perturbación de un equilibrio químico está relacionada con la compresibilidad del medio. La compresibilidad adiabática de un fluido puede expresarse como:

$$\kappa_s = \kappa' + \kappa_\infty \quad (1.42)$$

donde  $\kappa'$  representa la compresibilidad debida a la relajación, que es dependiente de la frecuencia de la compresión y  $\kappa_\infty$  es la compresibilidad a frecuencia  $\infty$ .

El primer término se puede expresar como:

$$\kappa' = \frac{\kappa^{ch}}{1 + i\omega\tau} \quad (1.43)$$

donde  $\kappa^{ch}$  representa la contribución meramente química a la compresibilidad.

A frecuencias muy bajas, la compresibilidad tiende a la medida ordinaria en situación estática  $\kappa_0$ .

$$\kappa_0 = \kappa_\infty + \kappa^{ch} \quad (1.44)$$

Teniendo en cuenta las expresiones 1.27, 1.42 y 1.43 tendremos:

$$\frac{1}{u^2} = \rho \left[ \kappa_\infty + \frac{\kappa^{ch}}{1 + i\omega\tau} \right] \quad (1.45)$$

Trabajando con las partes imaginarias de las ecuaciones 1.37 y 1.39, se puede demostrar que la absorción por longitud de onda,  $(\alpha\lambda)^{ch}$  o  $\mu^{ch}$ , se puede expresar como:

$$(\alpha\lambda)^{ch} = \mu^{ch} = \frac{\pi\kappa^{ch}}{\kappa_o} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.46)$$

Cuando  $f = f_r$  se observa un máximo en la representación de  $(\alpha\lambda)^{ch}$  vs.  $\omega\tau$ ,

$$(\alpha\lambda)_{\max}^{ch} = \mu_{\max}^{ch} = \frac{\pi\kappa^{ch}}{2\kappa_o} \quad (1.47)$$

Por otra parte, puesto que:

$$\frac{\alpha}{2} = \frac{\alpha\lambda}{uf} \quad (1.48)$$

Por tanto,

$$\frac{\alpha^{ch}}{f^2} = \frac{2\pi^2\tau\kappa^{ch}}{\kappa_o u} \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} = 2\pi^2\tau\kappa^{ch}\rho u \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.49)$$

y teniendo en cuenta la expresión 1.41:

$$\frac{\alpha}{f^2} = A \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} + B \quad (1.50)$$

donde  $A = 2\pi^2\tau\kappa^{ch}\rho u$  y es un factor constante para cada sistema; B representa la absorción de clásica ( $\omega\tau \gg 1$ ). A  $f \ll f_r$  ( $\omega\tau \ll 1$ ) la magnitud  $\alpha/f^2 = A + B$ . Cuando  $f = f_r$  ( $\omega\tau = 1$ ), hay una inflexión y  $\alpha/f^2 = A/2 + B$ . Por último, a frecuencias suficientemente grandes,  $\alpha/f^2$  se hace de nuevo constante e igual a B.

La magnitud  $\alpha$  crece con la frecuencia. Fuera de la zona de relajación, el incremento es menos rápido. De todas las formas de expresar la absorción, la magnitud  $\alpha/f^2$  es la más adecuada y la que más información suministra acerca de la amplitud de la absorción en el



proceso de relajación.

Para sistemas en los que tiene lugar más de un proceso de relajación, las expresiones 1.50 y 1.46, que constituyen las relaciones básicas de la relajación acústica, se transforman en:

$$\frac{\alpha^{ch}}{f^2} = \sum_i A_i \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_i^2} + B \quad (1.51)$$

$$(\alpha\lambda)^{ch} = \sum_i \frac{\pi\kappa_o^{ch}}{\kappa_o} \frac{\omega\tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (1.52)$$

donde  $i$  es el número de relajaciones existentes. En las curvas de atenuación se observarán tantos puntos de inflexión o máximos, respectivamente, como procesos de relajación tengan lugar.

### I.5.2.- ABSORCION ULTRASONICA EN SOLUCIONES MICELARES.

Desde finales de los años sesenta, las soluciones micelares (que constituyen uno de los objetivos fundamentales de esta Memoria) han sido objeto de numerosos estudios mediante técnicas de relajación como, técnicas de flujo retenido<sup>299-301</sup>, salto de temperatura<sup>302-305</sup> y espectroscopía de relajación ultrasónica<sup>306-308</sup>. Como resultado de todos estos estudios se encontraron fundamentalmente dos procesos de relajación en estos sistemas micelares. Uno de ellos, el más lento, con tiempos de relajación característicos,  $\tau_2$ , de  $10^{-2}$ - $10^{-4}$  s<sup>302-305</sup>, está relacionado con el equilibrio de formación-destrucción de la micela,



El otro proceso de relajación implica el intercambio de un monómero de surfactante entre la disolución y la micela,



Este proceso es mucho más rápido, con tiempos de relajación característicos,  $\tau_1$ , de  $10^{-5}$ - $10^{-6}$ s. En la mayoría de los casos, se presenta a frecuencias de relajación entre 0.1-20 MHz. En un principio se asignó esta relajación al intercambio de contraiones<sup>309</sup> en la superficie de la micela, pero esta suposición fué rápidamente descartada y corregida.

Ambos procesos dependen de diversos factores, tales como:

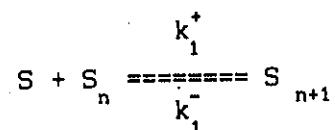
- concentración de surfactante.
- longitud de la cadena hidrocarbonada de surfactante.
- fuerza iónica del medio.

Con respecto a la fuerza iónica del medio, ambos procesos son bastante sensibles<sup>303</sup>. Sin embargo, se ha comprobado que la adición de electrolitos al medio afecta más a  $\tau_2$  que a  $\tau_1$  pues provoca el aumento de tamaño de la micela, y consecuentemente la velocidad con que dichas micelas se forman y se destruyen se ve considerablemente afectada.

Centrando ahora nuestra atención en el proceso de intercambio de un monómero con la micela se ha encontrado que es fuertemente sensible a la longitud de la cadena hidrocarbonada del surfactante, de tal forma que, cuando esta longitud aumenta, también lo hace el correspondiente tiempo de relajación,  $\tau_1$ . En general, surfactantes con cadenas entre 6 y 8 átomos de C ( $C_6$ - $C_8$ ), presentan una clara

relajación ultrasónica en medio acuoso en la zona de 5-20 MHz. Sin embargo, a medida que el número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada aumenta, esta frecuencia de relajación se desplaza hacia zonas de menor frecuencia donde la dificultad para la medida experimental aumenta. A menudo, para medir la atenuación en este rango de frecuencia se requiere que el recorrido de la onda sonora a través del medio sea largo, aumentando considerablemente la imprecisión en la frecuencia medida. Este problema ha sido recientemente subsanado con el desarrollo de métodos de resonancia, con longitudes de recorrido mucho más cortos.

Esta dependencia de  $\tau_1$  con la longitud de la cadena es, en definitiva, una consecuencia directa de que la velocidad con que este proceso de relajación tiene lugar dependa de la velocidad de salida del monómero de la micela<sup>303,306,310</sup>, según el esquema:



donde  $k_1^+$  y  $k_1^-$  son las constantes de velocidad directa e inversa respectivamente y se considera el proceso directo controlado por difusión.

La ecuación de relajación para el equilibrio anterior vendría dada por la siguiente expresión<sup>306</sup>:

$$2\pi f_r = \tau_r^{-1} = k_1^+([S] + [S_n]) + k_1^- \quad (1.53)$$

donde  $[S]$  es aproximadamente la CMC del surfactante.

Para una familia de surfactantes con un grupo de cabeza común, estando  $k_1$  controlada por difusión, la velocidad de salida y, por

tanto el número de átomos de carbono serán los factores que determinen el valor de la frecuencia de relajación para este proceso. Si asumimos que  $\Delta G_1^0$  es aproximadamente igual a  $\Delta G^*$ , donde  $\Delta G^*$  es el incremento de energía libre para la transición de estados en el proceso de intercambio entre monómero y micela, tendremos que:

$$\Delta G_1^0 = \Delta G^* \quad (1.54)$$

$$RT \ln CMC = RT \ln (k_1^- / k_1^+) \quad (1.55)$$

$$CMC \propto k_1^- \propto f_r \propto \tau_r^{-1} \quad (1.56)$$

Puesto que la CMC es inversamente proporcional al número de átomos de carbono en la cadena de surfactante,  $n_c$ , se concluye que si  $n_c$  aumenta, la CMC disminuye y con ella la magnitud  $\tau_c^{-1}$ , es decir, la frecuencia de relajación  $f_c$  disminuye.

Desde el punto de vista del modelo propuesto por Hartley, un surfactante con una cadena larga implica una mayor interacción hidrofóbica en la micela y consecuentemente cualquier monómero tardaría más en salir de la micela de lo cabría esperar.

Se han propuesto otros modelos para explicar la variación de  $f_c$  con la estructura y la concentración de surfactante. Quizá el más destacado de todos sea la teoría de Aniansson<sup>311,312</sup>, propuesta fundamentalmente para surfactantes no iónicos y descrita ampliamente en el primer apartado de este Capítulo. Este modelo es capaz también de caracterizar la distribución de tamaños de las micelas a través de la polidispersidad y del número de agregación. De acuerdo con esta teoría, la expresión 1.53 se transforma en:

$$2\pi f_r = \tau^{-1} = k_1^- / \sigma^2 \left[ 1 + (\sigma^2 / n) (C_{\infty} / CMC) \right] \quad (1.57)$$

donde  $\sigma^2$  es la varianza de la distribución y  $C_m$  la concentración de micelas.

La gran ventaja de este modelo aplicado a las medidas de absorción ultrasónica es que permite obtener una valiosa información tanto cinética como termodinámica de los procesos estudiados. Así, a partir de la expresión anterior, representando  $2\pi f_r$  vs.  $C_m/CMC$  se determinan del correspondiente ajuste lineal los valores de  $k^-/\sigma^2$  y  $k^-/n$  y del cociente entre ambos,  $\sigma^2/n$ . Por tanto, si se conoce mediante otras técnicas el número de agregación medio,  $n$ , se pueden calcular los valores de la constante de velocidad de salida del monómero de la micela,  $k^-$ , y la polidispersidad de la distribución de tamaños micelares.

Por otra parte, Teubner<sup>313</sup> y Zana y col.<sup>314</sup>, han desarrollado un modelo teórico para disoluciones micelares, que permite relacionar la amplitud de una relajación ultrasónica con distintos parámetros cinéticos y termodinámicos. Para el proceso de intercambio monómero-micela la expresión que obtuvieron es:

$$\mu_{\max} = \frac{A_1 f_1 u}{2} = \frac{\pi \Delta V CMC}{2 RT \beta_0} \frac{\Gamma}{1 + \Gamma} \quad (1.58)$$

$$\Gamma = (\sigma^2/n)(C_m/CMC) \quad (1.59)$$

donde  $A_1$  y  $f_1$  son la amplitud y frecuencia de la relajación correspondiente al proceso en cuestión respectivamente,  $\mu_{\max}$  es la absorción máxima por longitud de onda,  $u$  la velocidad del sonido,  $\beta_0$  la compresibilidad adiabática del disolvente,  $R$  y  $T$  son la constante de los gases y la temperatura respectivamente y, finalmente,  $\Delta V$

representa la variación de volumen asociada al proceso de entrada y salida del monómero de la micela.

A partir de una representación de  $\mu_{\text{max}}$  vs.  $C_n/\text{CMC}$  y conociendo el resto de los parámetros implicados se puede evaluar este incremento de volumen, lo cuál constituye un dato termodinámico de sumo interés para la caracterización del proceso estudiado.

### I.5.3.- ABSORCION ULTRASONICA EN SOLUCIONES ACUOSAS DE CICLODEXTRINAS.

Las técnicas ultrasónicas han resultado ser también de gran utilidad a la hora de estudiar las propiedades dinámicas de las ciclodextrinas y de los complejos de inclusión que estas forman con un gran número de moléculas "huésped" que quedan incluidas en sus cavidades en un proceso de complejación que va a ser meticulosamente tratado en esta Memoria. Así, el tipo de mecanismos que se piensan tienen lugar en estos procesos de inclusión, tales como formación de enlaces de H y la expulsión de las moléculas de agua del interior de la cavidad de la CD que va a alojar a la molécula huésped, pueden ser detectados y analizados mediante la espectroscopía de relajación ultrasónica.

Las disoluciones acuosas de ciclodextrinas no sustituidas ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -CD's) presentan absorción ultrasónica en el rango de 0.8-210 MHz. Kato et al.<sup>239</sup> y Raugh et al.<sup>240</sup> han encontrado que las soluciones acuosas de  $\alpha$ - y  $\gamma$ -CD absorben débilmente, mientras que en el caso de la  $\beta$ -CD apenas si se detecta ninguna absorción, probablemente debido a que, dada la baja solubilidad de esta ciclodextrina en agua, sólo se dispone de medidas a baja concentración. Para los casos de  $\alpha$ -CD y  $\gamma$ -CD

se han observado varios procesos de relajación, aunque la interpretación de estos datos y la asignación de los distintos procesos son enfocados de distinta forma por ambos autores. En general, se han encontrado dos procesos de relajación localizados en los intervalos de 1-3 MHz y 17-22 MHz respectivamente, siendo para la mayoría de las soluciones estudiadas independientes de la concentración de ciclodextrina. Ambos procesos han sido considerados como relajaciones debidas a cambios de volumen. El primero, caracterizado por una frecuencia de relajación  $f_{r1}$ , ha sido asignado a un proceso de intercambio de agua de la cavidad con el medio, asociado a un cambio conformacional y el segundo, descrito por la frecuencia de relajación  $f_{r2}$ , se asigna a un proceso de desorción del agua de hidratación.

También se han llevado a cabo estudios de este tipo para disoluciones acuosas de  $\beta$ -CD's sustituidas<sup>315</sup>, que presentan la ventaja de tener una mayor solubilidad en agua. Se observó que estas ciclodextrinas absorben más fuertemente que su homólogo no sustituido. Los resultados obtenidos han sido interpretados en términos de tres procesos de relajación: el primero, no encontrado en la  $\beta$ -CD no sustituida, se atribuye movimiento de "wig-wag" de las moléculas de ciclodextrina. La sustitución en posiciones 2, 3 y 6 (para la 2,3,6 -o- Trimetil-  $\beta$ -CD) ó 2 y 6 (para la 2,6 -o- Dimetil-  $\beta$ -CD) de átomos de H por grupos  $\text{CH}_3$  rompe los puentes de H existentes entre las posiciones 2 y 3 del anillo de  $\beta$ -CD original. Este se convierte en una estructura más flexible que sí puede presentar el movimiento de wig-wag inexistente en la  $\beta$ -CD.

El segundo, localizado en la zona de 3-30 MHz, parece deberse a la entrada y salida de agua de la cavidad de la CD y por último, el

tercero, que se suele presentar aproximadamente a 100 MHz, es muy débil y presumiblemente debido a movimientos de rotación del enlace C5-C6 en cada anillo de glucosa. De nuevo se justifica la presencia de esta relajación en las  $\beta$ -CD's sustituidas en contraste con la  $\beta$ -CD en base a la ruptura de puentes de H por sustitución de un H por un CH<sub>3</sub> en la posición 6.



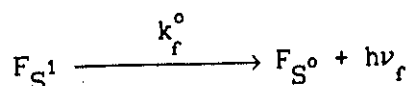
### I.6. - LUMINISCENCIA.

Si una molécula F en su estado electrónico fundamental  $S^0$  absorbe luz de una longitud de onda apropiada, sufrirá una excitación electrónica a un estado de mayor energía  $S^1$ . Lógicamente la molécula tenderá a volver a su estado de mínima energía liberando este exceso de energía. Considerando tan sólo los casos más simples, este proceso podrá tener lugar por distintas vías<sup>310,316</sup>:

- a) relajación directa a  $S^0$  con emisión de un fotón.
- b) desactivación no radiativa al estado fundamental  $S^0$  con el desprendimiento de energía térmica.
- c) cruce entre sistemas hacia el estado triplete  $T^1$  y vuelta desde ahí al  $S^0$ , bien con la correspondiente emisión de un fotón (FOSFORESCENCIA), o por desactivación no radiativa.

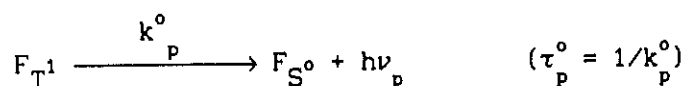
Todos estos procesos están representados en el conocido diagrama de energía de Jablonski. Pueden tener lugar también otro tipo de procesos no citados, como por ejemplo la excitación desde  $S^1$  a otro singlete de mayor energía  $S^2$ , pero no van a ser considerados en este trabajo.

Cuando la transferencia de una especie excitada desde  $S^1$  al estado fundamental  $S^0$  va acompañado de la emisión de un fotón, el proceso recibe el nombre de FLUORESCENCIA. La población de especies excitadas del estado  $S^1$  decae hacia el estado  $S^0$  con una constante de velocidad,  $k_f$ , tal que:



donde  $\nu_f$  es la frecuencia de la emisión fluorescente y  $k_f^0$  es la constante radiativa para la desactivación del estado  $S^1$ , directamente relacionada con el tiempo de vida media de la fluorescencia  $\tau_f^0$  ( $\tau_f^0 = 1/k_f^0$ ).

Análogamente, la luminiscencia desde el triplete  $T^1$  se conoce con el nombre de FOSFORESCENCIA y tiene su correspondiente constante de velocidad intrínseca:



En aquellos sistemas en que los procesos de luminiscencia, bien sea fluorescencia o fosforescencia, van acompañados de procesos no radiativos, los tiempos  $\tau_f^0$  y  $\tau_p^0$  vendrán dados por las expresiones:

$$\tau_f = (k_f^0 + \sum k_i^{nr})^{-1} = 1/k_f \quad (1.60)$$

$$\tau_p = (k_p^0 + \sum k_i^{nr})^{-1} = 1/k_p \quad (1.61)$$

donde  $k_i^{nr}$  representa las constantes correspondientes a los  $i$ -ésimos fenómenos no radiativos implicados.

Otra propiedad importante en el estudio de la fluorescencia es el rendimiento cuántico  $\phi$ , que se define como el cociente entre el número de fotones emitidos y absorbidos por cada especie. En el caso de la fluorescencia, puesto que la velocidad de emisión es proporcional al número de fotones, tendremos que:

$$\phi_f = k_f^0 / k_f \quad (1.62)$$

Consideremos ahora un proceso en el que la molécula excitada pierda su energía por interacción con otra molécula en solución,

provocando, consecuentemente, un decaimiento en la intensidad de emisión fluorescente y brindando un camino no radiativo a la molécula excitada para perder su energía. Este tipo de moléculas reciben el nombre de QUENCHERS (Q) y ahora el proceso de fluorescencia puede ser representado por:



donde  $k_q$  es la constante de velocidad de segundo orden para el QUENCHING. La expresión para  $\tau_f$  será,

$$\tau_f = (k_f^0 + \sum k_i^{nr} + k_q [Q])^{-1} = 1/k_f \quad (1.63)$$

y el cociente de rendimientos cuánticos para los respectivos procesos de fluorescencia en presencia de quencher  $\phi$  y en ausencia del mismo  $\phi_0$  vendrá dado por la conocida Ecuación de Stern-Volmer:

$$\phi_0/\phi = 1 + \tau_0 k_q [Q] \quad (1.64)$$

Puesto que el tiempo de vida media es proporcional al número de fotones emitidos, la ecuación anterior puede expresarse como:

$$\tau_0/\tau = 1 + \tau_0 k_q [Q] \quad (1.65)$$

y cuando ambas soluciones presentan una absorción constante:

$$I_0/I = 1 + \tau_0 k_q [Q] \quad (1.66)$$

donde el producto  $\tau_0 k_q$  se conoce como la constante de Stern-Volmer,  $K_{sv}$ .

### I.6.1.- Luminiscencia en Sistemas Micelares.

El estudio de este tipo de procesos luminiscentes ha sufrido un gran desarrollo dentro del campo de las micelas<sup>310</sup>. Debido a que la mayoría de las moléculas fluorescentes son moléculas orgánicas, normalmente insolubles en agua, la solubilización de estas especies en disoluciones micelares acuosas permite la incorporación de la molécula fluorescente en la pseudofase micelar.

Los mecanismos de quenching presentan características particulares debido a las propiedades micelares<sup>310,316-319</sup>. Un tratamiento cuantitativo de los datos, tanto espectroscópicos como dinámicos de este tipo de sistemas, requiere un buen conocimiento de la distribución de los distintos sustratos, bien sean especies fluorescentes (o quenchers en este caso), que se solubilizan en la fase micelar.

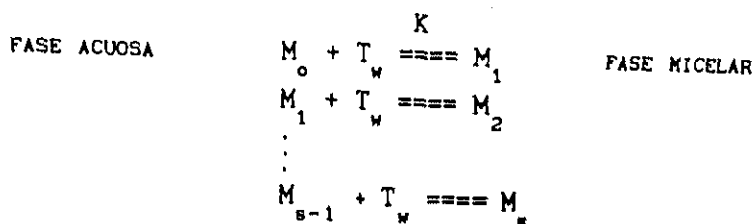
Sea  $[T]$  la concentración de sustrato,  $[M]$  la concentración de micelas, que viene dada como bien es sabido por la expresión:

$$[M] = ([S] - CMC) / \bar{n} \quad (1.67)$$

$\bar{n}$  = número medio de agregación.

$[S]$  = concentración total de surfactante.

donde se asume que la concentración de monómero libre después de la CMC se mantiene constante e igual a la CMC, mientras que  $[T_w]$  y  $[T_m]$  son las concentraciones de sustrato en agua y solubilizado en la micela respectivamente. Sea  $P_s$  la probabilidad de que una determinada micela esté asociada con  $s$  moléculas de sustrato  $S$ . Un modelo de asociación por pasos vendría dado por:



donde  $M_s$  son los especies micelares asociadas con  $s$  moléculas de sustrato.

Se puede demostrar que para este modelo tendríamos estas expresiones:

$$[T_w] = \frac{[T]}{1 + K [M]} \quad (1.68)$$

$$[T_m] = \frac{K [M] [T]}{1 + K [M]} \quad (1.69)$$

$$P_s = (\langle s \rangle^s / s!) \exp (-\langle s \rangle) \quad (\text{DISTRIBUCION POISSON}) \quad (1.70)$$

$$\langle s \rangle = \frac{K [T]}{1 + K [M]} \quad (1.71)$$

donde  $K$  es la constante de asociación del primer paso y  $\langle s \rangle$  el número de sustratos en promedio que están asociados o solubilizados por micela. De las expresiones 1.68 y 1.70 tendremos que:

$$K = \frac{[T_m]}{[T_w][M]} \quad (1.71)$$

Es decir, que asumiendo este modelo de solubilización llegamos a que globalmente:



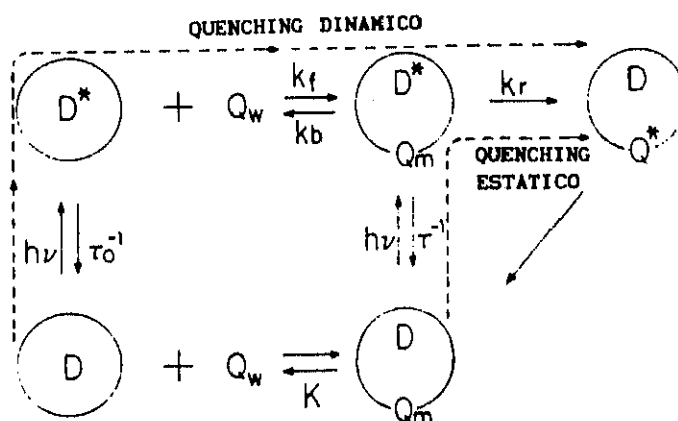
En nuestro caso particular las moléculas de sustrato pueden ser especies fluorescentes  $F$  o quenchers  $Q$ . Ahora bien, consideremos el

caso más simple en que:

a) todas las moléculas de F están absolutamente micelizadas (solubilizadas en la micela) y a una concentración lo suficientemente baja para que  $[F]/[M] \ll 1$ , con lo que se asegura la no existencia de interacción consigo misma.

b) la constante de salida de F de la micela es mucho menor que su tiempo de vida media. Es decir, mientras dure el proceso de fluorescencia, F siempre estará en la micela.

El esquema cinético, considerando que tanto F como F\* están solubilizados se muestra en el siguiente diagrama<sup>318</sup>:



donde los círculos simbolizan las micelas,  $\tau_0$  el tiempo de vida media de fluorescencia de F en ausencia de quenchers,  $Q_w$  el quencher que está solubilizado en la fase acuosa,  $k_a$  y  $k_b$  las constantes de micelización en ambos sentidos y  $k_q$  la constante de velocidad unimolecular de quenching.

Este esquema supone que para una determinada micela, la

probabilidad de reacción para el quencher será proporcional al número de quenchers presentes (condición a que nos lleva la estadística de Poisson).

Si afrontamos el esquema propuesto de una forma global, la función que describe la luminiscencia de F es sumamente complicada. Por esta razón, vamos a considerar casos particulares para los que la expresión se simplifique:

a) QUENCHING ESTATICO:

a.1) QUENCHER TOTALMENTE MICELIZADO.

a.2) QUENCHER PARCIALMENTE MICELIZADO.

b) QUENCHING NO ESTATICO:

b.1) QUENCHER TOTALMENTE MICELIZADO.

b.2) QUENCHER PARCIALMENTE MICELIZADO.

El quenching estático con quencher totalmente micelizado es el caso más simple y sólo nos suministra información del número de agregación medio. Supongamos una solución que contiene una determinada, aunque desconocida, concentración de micelas [M] y una concentración macroscópica de quencher [Q]. Si [Q] se elige tal que permanezca sólo en la fase micelar, entonces las moléculas de Q se distribuirán entre las micelas disponibles de alguna forma. Si en estas condiciones añadimos una molécula de especie fluorescente F, que también está completamente solubilizada en las micelas, F se repartirá entre las micelas que contengan quencher Q y las que estén "vacías". Consideremos que la distribución de F y Q en las micelas para el sistema ternario F,Q,M sigue la estadística de Poisson ( $P_0 = e^{-\langle q \rangle}$ ). Si F está luminiscente sólo cuando ocupa una micela vacía (es decir, F\* es completamente quencheado cuando ocupa una micela que contenga al

menos una molécula de Q), entonces el cociente de intensidades luminiscentes medido ( $I/I^0$ ) en la presencia de Q con respecto a la ausencia de Q viene dado por la expresión:

$$I/I^0 = \exp (-[Q]/[M]) \quad (1.73)$$

Esta suposición se manifiesta experimentalmente en que el cociente medido disminuye con [Q] o bien que el tiempo de vida media de fluorescencia no cambia con esta magnitud. Si esto se cumple podremos obtener el número de agregación de las micelas, teniendo en cuenta que:

$$\ln (I^0/I) = \frac{[Q] \bar{n}}{[Surf] - CMC} \quad (1.74)$$

y midiendo  $I^0/I$  en función de [Q] a [Surf] constante y  $I^0/I$  en función de [Surf] a [Q] constante.

El quenching estático con quencher parcialmente micelizado nos suministra información de números de agregación, constantes de asociación de Q y tiempos de vida media del agregado. Al ser el quenching estático se sigue cumpliendo que  $P_0 = e^{-\langle q \rangle}$ , aunque ahora  $\langle q \rangle$  viene dado por la expresión:

$$\langle q \rangle = \frac{K [Q]}{1 + K [M]} \quad (1.75)$$

Teniendo en cuenta que ahora  $\tau$  disminuye fundamentalmente (control de difusión) debido a  $[Q]_w$ ,



$$1/\tau = 1/\tau_0 + k_a [Q_w] \quad (1.76)$$

donde la constante de velocidad del quenching se iguala a la constante directa  $k_a$  ya que todas las asociaciones están quencheadas. De las expresiones 1.75 y 1.76 tenemos que:

$$1/\tau = 1/\tau_0 + k_a [Q]/(1 + K[M]) \quad (1.77)$$

es decir, el tiempo de vida media de fluorescencia aumenta con la concentración de surfactante; al aumentar la concentración de surfactante se reduce el número de quenchers solubilizados en la fase acuosa. El cociente de intensidades vendrá dado por:

$$I^0/I = (1 + k_a \tau_0 [Q_w]) \exp (K[Q]/(1 + K[M])) \quad (1.78)$$

donde el primer y segundo término representan las contribuciones a la intensidad del quenching dinámico y estático respectivamente. La expresión 1.78 se reduce a la 1.73 en cuanto para  $K[M] \gg 1$ , es decir, quencher totalmente micelizado.

El quenching no estático, en general, se distingue porque, al contrario que en el estático, donde el decaimiento de la fluorescencia es una exponencial simple, presenta un comportamiento no exponencial. Ello es debido a que en este caso el tiempo de vida media de  $F^*$  depende del número de moléculas de quenchers cohabitantes. Bajo estas condiciones se puede demostrar que :

$$I(t)/I(0) = \exp \left[ -[t/\tau_0 - \langle q \rangle (1 - e^{-k_q t})] \right] \quad (1.79)$$

Si estamos en el caso de quenchers totalmente micelizados tendremos de nuevo,  $(q) = [Q]/[M]$  con  $[M] = ([S] - CMC)/\bar{n}$ .

Por último, si estamos ante un quenching no estático y con  $Q$  parcialmente micelizado, nos encontramos ante el caso más general y también más complicado. Habría que trabajar con todo el esquema anteriormente presentado y no va a ser tratado aquí. En las Figuras 1.7 y 1.8 se muestran todos los casos explicados.

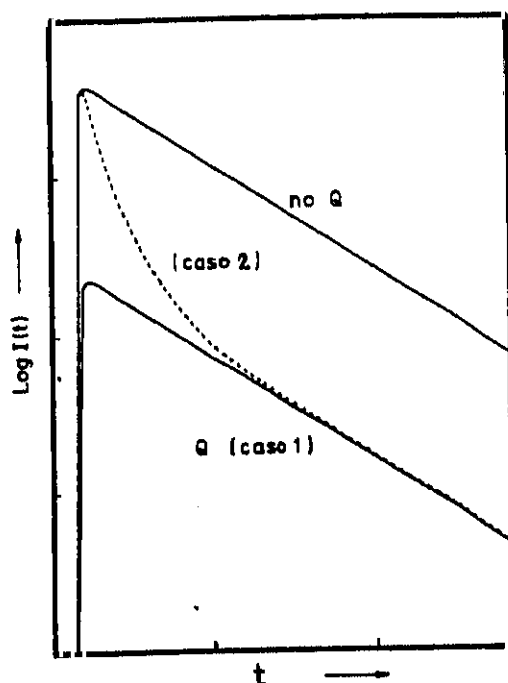


FIGURA 1.7.- Representación de  $\log I(t)$  vs  $t$  para: CASO 1) quenching estático cuando la micela contiene al menos una molécula de quencher totalmente solubilizada y cuando la micela no contiene ninguna molécula de quencher (líneas sólidas). CASO 2) quenching no estático con el quencher totalmente micelizado (línea discontinua).

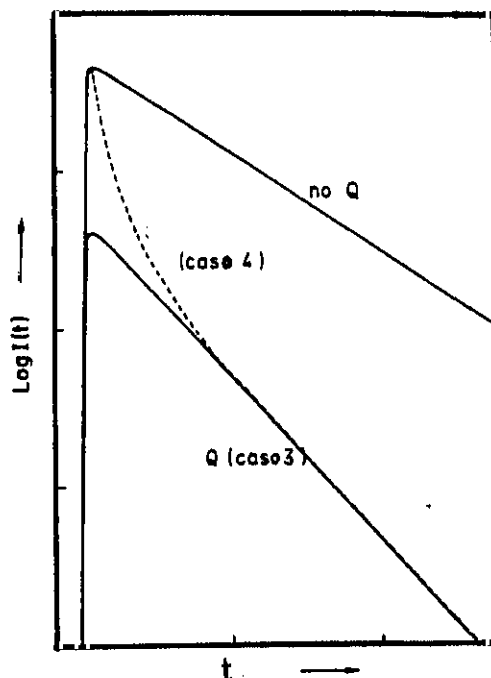


FIGURA 1.8.- Representación de  $\log I(t)$  vs  $t$  para: CASO 3) quenching estático con quencher parcialmente micelizado y CASO 4) quenching no estático con quencher parcialmente micelizado.

La aplicación de esta técnica de fluorescencia al estudio de medios micelares ha estado dirigida en los últimos años preferentemente a tres tipos de estudios:

- a) estudios de micropolaridad.
- b) medidas de microviscosidad.
- c) determinación de números de agregación.

En las micelas podemos distinguir zonas de distinta polaridad, siendo la interfase micela-agua generalmente más polar y la parte

interna, más hidrofóbica. Con la adición de otro componente para formar microemulsiones, estas regiones se ven afectadas y las especies que presentan propiedades fluorescentes sensibles a la polaridad del microentorno pueden ser usadas para estudiar estos cambios<sup>320-323</sup>.

La microviscosidad en estas regiones ha sido también objeto de numerosos estudios<sup>323-327</sup>. Se cree que el core o parte interna de la micela tiene mayor naturaleza de cristal líquido comparado con una hipotética disolución del hidrocarburo de la misma longitud de cadena. Esta naturaleza pseudo-cristalina aumenta su microviscosidad en un factor de 20-30 con respecto a la viscosidad del correspondiente hidrocarburo en solución<sup>323-328</sup>.

Mediante medidas de fluorescencia con quenching se han determinado números de agregación de numerosos sistemas<sup>317-319, 329-331</sup>. Es de extrema importancia conocer el mecanismo exacto por el que el proceso de quenching tiene lugar para poder obtener este número de agregación. Este mecanismo de quenching depende en alto grado del surfactante, especie fluorescente (fluorophore) y quencher utilizados<sup>317</sup>. También se ha empleado esta técnica para obtener CMC's aunque en mucha menor extensión ya que los valores obtenidos no son demasiado precisos, habiendo otras técnicas experimentales como conductividad, velocidad del sonido, densidad, etc, más aptas para la determinación de este parámetro.

## I.7.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Frank, H.S. *Water-A Comprehensive Treatise*, vol. 1, Plenum Press, New York, 1972.
- 2.- Frank, H.S.; Wen, W.Y. *Discuss. Faraday Soc.*, 1957, 24, 133.
- 3.- Némethy, G.; Scheraga, H.A. *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 3401.
- 4.- Pople, J.A. *Proc. Roy. Soc.(London)*, 1951, A 205, 163.
- 5.- Samilov, O.Y. *Structure of Aqueous Electrolyte Solutions of Ions*, Consultants Bureau, New York, 1965.
- 6.- Wall, T.T.; Horning, D.F. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 2079.
- 7.- Walrafen, G.E. *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 244.
- 8.- Rahn, O.; Maier, M.; Kaiser, W. *Optics. Commun.*, 1969, 1, 109.
- 9.- Walrafen, G.E. *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 114.
- 10.- Safford, G.J.; Leung, P.S.; Nauman, A.W.; Schaffer, P.C. *J. Chem. Phys.*, 1969, 50, 444.
- 11.- Franks, F.; Ives, D.J.G. *Quart. Rev. London*, 1966, 20, 1.
- 12.- Roux, A.; Perron, G.; Desnoyers, J.E. *J. Solution Chem.*, 1978, 7, 639.
- 13.- Dethlefsen, C.; Sorensen, P.G.; Hvidt, A.J. *J. Solution Chem.*, 1984, 13, 191.
- 14.- Lara, J.; Desnoyers, J.E. *J. Solution Chem.*, 1981, 7, 465.
- 15.- Gurney, R.W. *Ionic Processes in Solution*, Mc.Graw Hill, New York, 1954.
- 16.- Conway, B.E.; Verrall, R.E; Desnoyers, J.E. *Trans. Faraday Soc.*, 1968, 62, 2238.
- 17.- Conway, B.E.; Verrall, R.E *J. Phys. Chem.*, 1966, 70, 3952.
- 18.- Desnoyers, J.E.; Arel, M.; Perron, G.; Jolicoeur, C. *J. Phys. Chem.*, 1966, 73, 3346.
- 19.- Kauzmann, W. *Adv. Protein Chem.*, 1959, 1, 14.
- 20.- Tanford, C. *The Hydrophobic Effect - Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley-Intersciences, New York, 1973.
- 21.- Ben-Naim, A. *J. Chem. Phys.*, 1971, 54, 1387.
- 22.- Friedman, H.C.; Krishnan, C.V. *J. Solution Chem.*, 1973, 2, 119.

- 23.- Yaacobi, M.; Ben-Naim, A. *J. Solution Chem.*, 1973, 2, 425.
- 24.- Franks, F.; Pedley, M.; Reed, D.S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1976, 2, 359.
- 25.- Clark, A.H.; Franks, F.; Pedley, M.D.; Reed, D.S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1977, 2, 290.
- 26.- Franks, F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1977, 5, 830.
- 27.- Pratt, L.R.; Chandler, D. *J. Chem. Phys.*, 1977, 67, 3683.
- 28.- Pratt, L.R.; Chandler, D. *J. Solution Chem.*, 1980, 9, 1.
- 29.- Mc Bain, J.W. *Trans. Faraday Soc.*, 1913, 9, 99.
- 30.- Mc Bain, J.W.; Taylor, M.Z. *Phys. Chem.*, 1911, 76, 179.
- 31.- Ben-Naim, A. *Hydrophobic Interactions*, Plenum Press, New York, 1980.
- 32.- Ramadan, S.; Evans, D.F.; Lumry, R. *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 4538.
- 33.- Mukerjee, P.; Perrin, J.; Witzke, E. *J. Pharm. Sci.*, 1970, 59, 1513.
- 34.- Malik, W.U.; Jhamb, O.P.; *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1972, 49, 170.
- 35.- Lindman, B.; Danielsson, I. *J. Colloid Int. Sci.*, 1972, 39, 349.
- 36.- Wightman, P.J.; Evans, D.F. *J. Colloid Int. Sci.*, 1982, 86, 515.
- 37.- Evans, D.F.; Allen, M.; Ninham, B.W.; Fouda, A. *J. Solution Chem.*, 1984, 13, 87.
- 38.- Mukerjee, P.; Mysels, K.J. *Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems*, NSRDS-NBS 36, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1971.
- 39.- Klevens, H.V. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 30, 74.
- 40.- Stigter, D. *J. Phys. Chem.*, 1974, 78, 2480.
- 41.- Sprauge, E.D.; Duecker, D.C.; Larrabee, C.E. *J. Colloid Int. Sci.*, 1983, 92, 416.
- 42.- Durairaj, B.; Blum, F.D. *J. Colloid Int. Sci.*, 1985, 106, 561.
- 43.- Shinoda, K.; Nakagawa, T.; Tamamushi, B.; Isemura, T. *Colloidal Surfactants*, Academic, New York, 1963.
- 44.- Schott, H.; Khan, S.K. *J. Pharm. Sci.*, 1976, 65, 975.
- 45.- Mukerjee, P. *Advances in Colloid Int. Sci.*, 1967, 1, 241.
- 46.- Ray, A.; Némethy, G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 6787.

- 47.- Goddard, E.D.; Benson, G.C. *Can. J. Chem.*, 1957, 35, 986.
- 48.- Swarbrick, J.; Darawala, J. *J. Phys. Chem.*, 1967, 73, 2627.
- 49.- Jacobs, P.T.; Geer, R.D.; Anacker, E.W. *J. Colloid Int. Sci.*, 1972, 39, 611.
- 50.- Becher, P.; Arai, H. *J. Colloid Int. Sci.*, 1968, 27, 634.
- 51.- Rhode, A.; Sackmann, E. *J. Colloid Int. Sci.*, 1979, 70, 494.
- 52.- Birdi, K.S.; Kyllingsbaek, H. *J. Pharm. Pharmacol.*, 1971, 23, 900.
- 53.- Atwood, D.; Elworthy, P.; Kayne, S.B. *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 3529.
- 54.- Barry, B.W.; Russell, G.F.J. *J. Colloid Int. Sci.*, 1972, 40, 174.
- 55.- Ekwall, P.; Mandell, L.; Solyom, P. *J. Colloid Int. Sci.*, 1971, 35, 519.
- 56.- Adair, D.A.W.; Hicks, J.R.; Jobe, D.J.; Reinsborough, V.C. *Aus. J. Chem.*, 1983, 36, 1021.
- 57.- Jobe, D.J.; Reinsborough, V.C.; *Can. J. Chem.*, 1984, 62, 280.
- 58.- Jobe, D.J.; Reinsborough, V.C.; *Aus. J. Chem.*, 1984, 37, 303.
- 59.- Turro, N.J.; Yekta, A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 5951.
- 60.- Musabally, G.M.; Perron, G.; Desnoyers, J.E. *J. Colloid Int. Sci.*, 1974, 48, 494.
- 61.- Lindman, B.; Burn, B. *J. Colloid Int. Sci.*, 1973, 42, 388.
- 62.- Stenius, P. *Acta. Chem. Scand.*, 1973, 27, 3435.
- 63.- Bair, J.; Kraus, C.A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 1129.
- 64.- Arnarson, T.; Elworthy, P.H. *J. Pharm. Pharmacol.*, 1981, 33, 141.
- 65.- Salto, Y.; Sato, T. *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 2110.
- 66.- Hyde, A.J.; Robb, D.J.M. *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 2093.
- 67.- Lianos, P.; Zana, R. *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 3339.
- 68.- Doughty, D.A. *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 2621.
- 69.- Hayashi, S.; Ikeda, S. *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 744.
- 70.- Birdi, K.S.; Dalsager, S.V.; Buckland, S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1980, 176, 2035.
- 71.- Ikeda, S.; Hayashi, S.; Imae, T. *J. Phys. Chem.*, 1981, 84, 3339.

- 72.- Kumiyama, K.; Inoue, H.; Nakagawa, T. *Kolloid-Z.*, 1962, 183, 68.
- 73.- Nilsson, P.G.; Wennerstrom, H.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 1377.
- 74.- Atwood, D. *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, 339.
- 75.- Mullar, N.; Pellerin, J.H.; Chen, W.W. *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, 3012.
- 76.- Lang, J.C.; Morgan, R.D. *J. Chem. Phys.*, 1980, 73, 5849.
- 77.- Feinstein, M.E.; Rosano, H.L. *J. Colloid Int. Sci.*, 1967, 24, 73.
- 78.- Shedlovsky, L.; Jakob, C.W.; Epstein, M.B. *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 2075.
- 79.- Ingram, T.; Jones, M.N. *Trans. Faraday Soc.*, 1969, 65, 297.
- 80.- Vikingstad, E.; Skauge, A.; Holland, H. *J. Colloid Int. Sci.*, 1978, 66, 240.
- 81.- Adderson, J.E.; Taylor, H. *J. Pharm. Pharmacol.*, 1971, 23, 311.
- 82.- Lindman, B.; Burn, B. *J. Colloid Int. Sci.*, 1973, 42, 388.
- 83.- Kamenka, N.; Chorro, M.; abre, H.; Lindman, B.; Rouviere, J.; Cabos, C. *J. Colloid Int. Sci.*, 1979, 257, 757.
- 84.- Lindman, B.; Danielsson, I. *J. Colloid Int. Sci.*, 1972, 39, 349.
- 85.- Lindblom, G.; Lindman, B.; Mandell, L. *J. Colloid Int. Sci.*, 1973, 42, 400.
- 86.- Vikingstad, E.; Skauge, A.; Holland, H. *Acta Chem. Scand.*, 1979, A 33, 235.
- 87.- Mukerjee, P.; Mysels, K.J.; Kaspauan, P. *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, 4166.
- 88.- Burn, T.S.; Holland, H.; Vikingstad, E. *J. Colloid Int. Sci.*, 1978, 63, 590.
- 89.- Gustava, H.; Lindman, B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 97, 3923.
- 90.- Lindblom, G.; Lindman, B.; Tiddy, G.J.T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 2229.
- 91.- Kale, K.M.; Zana, R. *J. Colloid Int. Sci.*, 1977, 61, 312.
- 92.- Anacker, E.W.; Ghose, H.M. *J. Phys. Chem.*, 1967, 67, 1713.
- 93.- Anacker, E.W.; Ghose, H.M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 3161.
- 94.- Hess, K.; Gundermann, J. *Ber.*, 1937, 70, 1800.
- 95.- Harkins, W.D.; Matton, R.W.; Corrin, M.L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, 68, 220.



- 96.- Hartley, G.S. *Aqueous Solutions of Paraffin-chain Salts*, Hermann: Paris, 1936.
- 97.- Debye, P. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1949, 51, 575.
- 98.- Debye, P.; Anacker, E.W. *J. Phys. Chem.*, 1951, 55, 644.
- 99.- Matton, R.W.; Sterns, R.S.; Harkins, W.D. *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, 209.
- 100.- Reiss-Husson, F.; Luzzatti, V. *J. Phys. Chem.*, 1968, 68, 504.
- 101.- Tartar, H.V. *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, 1195.
- 102.- Schott, H. *J. Pharm. Sci.*, 1971, 60, 1594.
- 103.- Tanford, C. *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, 3020.
- 104.- Stigter, D. *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 3603.
- 105.- Israelachvili, J.N.; Mitchell, D.J.; Ninham, B.W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1976, 72, 1525.
- 106.- Leibner, J.E.; Jacobus, J. *J. Phys. Chem.*, 1977, 81, 130.
- 107.- Backlund, S.; Hoiland, H.; Kvammen, O.J.; Ljosland, E. *Acta Chem. Scand.*, 1982, A 36, 698.
- 108.- Berchiesi, G.; Berchiesi, M.A.; La Mesa, C.; Sesta, B. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 3665.
- 109.- Porte, G.; Poggi, Y. *Phys. Rev. Lett.*, 1978, 41, 1481.
- 110.- Henriksson, U.; Odberg, L.; Eriksson, J.C.; Westman, L. *J. Phys. Chem.*, 1977, 81, 76.
- 111.- Mazer, N.A.; Benedek, G.B.; Carey, M.C. *J. Phys. Chem.*, 1977, 81, 1075.
- 112.- Young, C.Y.; Missel, P.J.; Mazer, N.A.; Benedek, G.B. *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 1375.
- 113.- Ozeki, S.; Ikeda, S. *J. Colloid Int. Sci.*, 1980, 77, 219.
- 114.- Meada, H.; Ozeki, S.; Ikeda, S.; Okabayashi, H.; Matsushita, K. *J. Colloid Int. Sci.*, 1980, 76, 532.
- 115.- Ikeda, S.; Ozeki, S.; Tsuoda, M. *J. Colloid Int. Sci.*, 1980, 73, 27.
- 116.- Flamberg, A.; Pecora, R. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 3026.
- 117.- Van De Sande, W.; Persoons, A. *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 404.
- 118.- Porte, G.; Appell, J.; Poggi, Y. *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 3105.
- 119.- Mukerjee, P. *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, 565.

120. - Aniansson, E.A.G.; Wall, S.N. *J. Phys. Chem.*, 1974, 78, 1024.
121. - Ruckenstein, E.; Nagaranjan, R. *J. Phys. Chem.*, 1975, 79, 2622.
122. - Vikingstad, E.; Hoiland, H. *J. Colloid Int. Sci.*, 1978, 64, 510.
123. - Vikingstad, E. *J. Colloid Int. Sci.*, 1979, 72, 75.
124. - Shitsky, M.; Dianoux, A.C.; Gitler, C.; Weber, G. *Biochem.*, 1971, 10, 2106.
125. - Takahashi, H.; Nakayama, Y.; Hori, H.; Kihara, K.; Okabayashi, H.; Okuyama, M. *J. Colloid Int. Sci.*, 1976, 54, 102.
126. - Kalayansundaram, K.; Thomas, J.K. *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 1462.
127. - Svens, B.; Rosenholm, B. *J. Colloid Int. Sci.*, 1973, 44, 495.
128. - Stigter, D. *J. Colloid Int. Sci.*, 1974, 47, 473.
129. - Wennerstrom, H.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 2931.
130. - Frances, E.I.; Davis, H.I.; Miller, W.G.; Scriven, L.E. *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 2413.
131. - Podo, F.; Ray, A.; Némethy, G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 6164.
132. - Menger, F.M.; Jerkunica, J.M.; Johnston, J.C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 4676.
133. - Reed, W.; Politl, M.J.; Fendler, J.H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, 100, 4591.
134. - Menger, F.M. *Acc. Chem. Res.*, 1979, 12, 111.
135. - Fromherz, P. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1981, 85, 891.
136. - Phillips, J.N. *Trans. Faraday Soc.*, 1955, 51, 561.
137. - Elworthy, H.; Mysels, K.J. *J. Colloid Int. Sci.*, 1966, 21, 331.
138. - Shinoda, K. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1953, 26, 101.
139. - Shinoda, K.; Hutchinson, E. *J. Phys. Chem.*, 1962, 66, 577.
140. - Moroi, Y.; Nishikido, N.; Uehara, H.; Matuura, R. *J. Colloid Int. Sci.*, 1975, 50, 254.
141. - Kishimoto, H.; Sumida, K. *Chem. and Pharm. Bull. Japan*, 1974, 22, 1108.
142. - Birdi, K.S. *Colloidal Dispersions and Micellar Behaviour*, Am. Chem. Soc. Symp. Ser., vol. 9, Washington, 1975.

143. - Hamann, S.D. *Aus. J. Chem.*, 1978, 31, 919.
144. - Corkill, M.; Goodman, J.F. *Proc. Roy. Soc.*, 1969, A 312, 243.
145. - Mukerjee, P. *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, 565.
146. - Tanford, C. *J. Phys. Chem.*, 1974, 78, 2469.
147. - Ruckenstein, E.; Nagarangan, R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1975, 79, 2622.
148. - Eriksson, F.; Eriksson, J.C.; Stenius, P. *Solution Chemistry of Surfactants*, vol.1, Plenum, New York, 1979.
149. - Wyn-Jones, E. *Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry*, Reidel, Dordrecht, 1975.
150. - Nakagawa, T. *Colloid Polymer Sci.*, 1974, 252, 56.
151. - Muller, N. *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, 3017.
152. - Aniansson, E.A.G.; Wall, S.N. *J. Phys. Chem.*, 1975, 79, 857.
153. - Wall, S.N.; Aniansson, E.A.G. *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 727.
154. - Bennion, B.C.; Eyring, E.M. *J. Colloid Int. Sci.*, 1970, 32, 286.
155. - Bennion, B.C.; Tong, L.K.J.; Eyring, E.M. *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, 3288.
156. - Tondre, C.; Zana, R. *J. Colloid Int. Sci.* 1978, 66, 544.
157. - Inoue, T.; Tashino, R.; Shibuya, Y.; Shinozawa, R. *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 2037.
158. - Inoue, T.; Tashino, R.; Shibuya, Y.; Shinozawa, R. *J. Colloid Int. Sci.*, 1980, 73, 105.
159. - Lang, J.; Eyring, E.M. *J. Polym. Sci. Part A-2*, 1972, 10, 89.
160. - Kreschsch, G.C.; Hamori, E.; Davenport, G.; Sheraga, H.A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 246.
161. - Mijnlieff, P.F.; Ditmarsch, R. *Nature*, 1965, 208, 889.
162. - Takeda, K.; Yasunaga, T. *J. Colloid Int. Sci.*, 1972, 40, 127.
163. - Graber, E.; Lang, J.; Zana, R. *Kolloid-Z*, 1970, 238, 470.
164. - Rassing, J.; Sams, P.J.; Wyn-Jones, E. *J. Chem. Soc.*, 1973, 69, 180.
165. - Yasinaga, T.; Fujii, S.; Miura, M. *J. Colloid Int. Sci.*, 1969, 30, 399.
166. - Zana, R.; Lang, J. *C.R. Acad. Sci. Ser. C.*, 1968, 266, 893.

- 167.- Nakagawa, T.; Inoue, H.; Jizomoto, H.; Horiuchi, K. *Kolloid-Z*, 1969, 229, 159.
- 168.- Nakagawa, T.; Tori, K. *Kolloid-Z*, 1964, 194, 143.
- 169.- Muller, N.; Platko, F. *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 547.
- 170.- Fox, K.; *Trans. Faraday Soc.*, 1971, 67, 2802.
- 171.- Oakes, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1972, 68, 1464.
- 172.- Nakagawa, T.; Jizomoto, H. *Kolloid-Z*, 1972, 250, 591.
- 173.- Rassing, J.; Wyn-Jones, E. *Chem. Phys. Lett.*, 1973, 21, 93.
- 174.- Sams, P.J.; Wyn-Jones, E.; Rassing, J. 1972, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, 13, 233.
- 175.- Aniansson, E.A.G. *Ber. Busenges. Phys. Chem.*, 1978, 82, 981.
- 176.- Aniansson, E.A.G.; Wall, S.N.; Almgren, M. Hoffmann, H.; Kielmann, I.; Ulbricht, W.; Zana, R.; Lang, J.; Tondre, C., 1976, *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 905.
- 177.- Wan-Badn, W.A.; Palepu, R.; Bloor, D.M.; Hall, D.G.; Wyn-Jones, E. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 6642.
- 178.- Hall, D.G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1981, 77, 1973.
- 179.- Mc Bain, M.E.L.; Hutchinson, E. *Solubilization and Related Phenomena*, Academic Press, New York, 1955.
- 180.- Elworthy, P.H.; Florence, A.T.; Mc Farlane, C.B. *Solubilization by Surface-Active-Agents*, Chapman and Hill, London, 1968.
- 181.- Rosen, M.J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley and Sons, New York, 1978.
- 182.- Harkins, W.D.; Matton, R.W.; Corrin, M.L. *J. Colloid Int. Sci.*, 1946, 11, 352.
- 183.- Matton, R.W.; Stearns, R.S.; Harkins, W.D. *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 644.
- 184.- Vikingstad, E.; Ljosland, E.; Backlund, S. *J. Colloid Int. Sci.*, 1984, 101, 467.
- 185.- Treiner, C.; Chattopadhyway, A.K.; Bury, R. *J. Colloid Int. Sci.*, 1985, 104, 569.
- 186.- Shirahama, K.; Kashiwabara, T. *J. Colloid Int. Sci.*, 1971, 36, 65.
- 187.- Hayase, K.; Hayono, S. *J. Colloid Int. Sci.*, 1978, 63, 446.
- 188.- Treiner, C. *J. Colloid Int. Sci.*, 1983, 93, 33.
- 189.- Lianos, P.; Zana, R. *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 72, 171.

- 190.- Lianos, P.; Zana, R. *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 75, 62.
- 191.- Almgren, M.; Swarup, S. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 4212.
- 192.- Lianos, P.; Lang, J.; Strazielle, C.; Zana, R. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 1019.
- 193.- Lianos, P.; Lang, J.; Zana, R. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 4809.
- 194.- Almgren, M.; Swarup, S. *J. Colloid Int. Sci.*, 1983, 91, 256.
- 195.- Hirsch, E.; Candau, S.; Zana R.J. *Colloid Int. Sci.*, 1984, 97, 318.
- 196.- Villiers, A. *C.R. Acad. Sci., Paris*, 1891, 112, 536.
- 197.- Schardinger, F. *Wien. Klin. Wochenschi*, 1904, 17, 207.
- 198.- Freudenberg, K.; Blomquist, G.; Ewald, L.; Soff, K. *Ber.*, 1936, 69, 1258.
- 199.- Freudenberg, K.; Meyer-Delius, M. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1938, 71, 1596.
- 200.- French, D.; Rundle, R.E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, 64, 1651.
- 201.- Borchert, W. *Z. Naturforsch. Teil B*, 1948, 3, 464.
- 202.- Freudenberg, K.; Cramer, F. *Naturforsch. Teil B*, 1948, 3, 464.
- 203.- French, D.; McIntire, R.L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, 72, 5148.
- 204.- Cramer, F. *Die Cyclodextrine aus Stärke*, Dissertation, Heidelberg, 1949.
- 205.- Takeo, K.; Kuge, T. *Agric. Biol. Chem.*, 1970, 34, 1787.
- 206.- Kuge, T.; Takeo, K. *J. Jap. Soc. Starch Sci.*, 1974, 21, 151.
- 207.- Schardinger, F. *Zentralbl. Bakteriол. Parasitenkd. Infektionskr. Hyg. II*, 1911, 29, 188.
- 208.- Freudenberg, K.; Plankenhorn, E.; Knauber, H. *Chem. Ind., London*, 1947, 731.; *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1947, 1, 558.
- 209.- French, D.; Levine, M.L.; Pazur, J.H.; Norberg, E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, 71, 353.
- 210.- Schardinger, F. *Zentralbl. Bakteriол. Abt. II*, 1909, 22, 98.
- 211.- Freudenberg, K.; Schaaf, E.; Dumper, G.; Ploetz, T. *Naturwissenschaften*, 1939, 27, 850.
- 212.- Cramer, F. *Angew. Chem.*, 1952, 64, 437.
- 213.- Cramer, F. *Naturwissenschaften*, 1951, 38, 188.

- 214.- Cramer, F. *Chem. Ber.*, 1951, 84, 851.
- 215.- Broser, W.; Lautsch, W. Z. *Naturforsch. Teil B*, 1953, 8, 711.
- 216.- Hybl, A.; Rundle, R.E.; Williams, D.E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 2779.
- 217.- Demarco, P.N.; Thakkar, N.L. *Chem. Commun.*, 1970, 2.
- 218.- Cramer, F.; Saenger, W.; Spatz, H.C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 14.
- 219.- Nakayima, A. *Spectrochim. Acta Part A*, 1983, 39, 913.
- 220.- Kajtar, M.; Horvath-Toro, C.; Kuthi, E.; Szejtli, J. *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1982, 130, 327.
- 221.- MacNicol, D.D. *Tetrahedron Lett.*, 1975, 3325.
- 222.- Connors, K.A.; Lipari, J.M. *J. Pharm. Sci.*, 1976, 65, 379.
- 223.- Schlenk, H.; Sand, D.M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, 83, 2312.
- 224.- Palepu, R.; Richardson, J.E.; Reinsborough, V.C. *Langmuir*, 1989, 5, 218.
- 225.- Junquera, E.; Aicart, E.; Tardajos, G. *J. Phys. Chem.*, 1992, en imprenta.
- 226.- Griffiths, D.W.; Bender, M.L.; *Adv. Catal.*, 1973, 23, 209.
- 227.- Van Etten, R.L.; Sebastian, J.F.; Clowes, G.A.; Bender, M.L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 3242.
- 228.- Casu, B.; Rava, L. *Ric. Sci.*, 1966, 36, 733.
- 229.- Connors, K.A.; Pendergast, D.D. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, 106, 7607.
- 230.- Leo, A.; Hansch, C.; Elkins, D. *Chem. Rev.*, 1971, 71, 525.
- 231.- van Hooildonk, C.; Breebaart-Hansen, J.C.A.E. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1972, 91, 958.
- 232.- Kauzmann, W. *Adv. Protein. Chem.*, 1959, 14, 1.
- 233.- Bergeron, R.J.; Meeley, M.P. *Bioorg. Chem.*, 1976, 5, 197.
- 234.- Betzel, C.; Saenger, W.; Hingerty, B.E.; Brown, G.M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, 106, 7545.
- 235.- Saenger, W.; Betzel, C.; Hingerty, B.E.; Brown, G.M. *Nature*, 1982, 296, 581.
- 236.- Zabel, V.; Saenger, W.; Mason, S.A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1986, 108, 3664.

- 237.- Saenger, W.; Noltemeyer, M.; Manor, P.C.; Hingerty, B.E.; Klar, B. *Bioorg. Chem.*, 1976, 5, 187.
- 238.- Rohrbach, R.P.; Rodríguez, L.J.; Eyring, E.M.; Wojcik, J.F. *J. Phys. Chem.*, 1977, 81, 944.
- 239.- Kato, S.; Nomura, H.; Miyahara, Y. *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 5417.
- 240.- Raugh, S.; Knoche, W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1985, 81, 2551.
- 241.- Bergeron, R.J.; Channing, M.A.; Gibeilly, G.J.; Pillor, D.M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 5146.
- 242.- Broser, W. *Z. Naturforsch. Teil B*, 1953, 8, 722.
- 243.- Saenger, W. *Proc. Int. Symp. Cyclodextrins*, 1st., Budapest, 1981, 141.
- 244.- Armstrong, D.W.; Ward, T.J.; Armstrong, R.D.; Beesley, T.E. *Science*, 1986, 232, 1132.
- 245.- Cramer, F.; Henglein, F.M. *Angew. Chem.*, 1956, 68, 649.
- 246.- Tabushi, I.; Kiyosuke, Y.; Sugimoto, T.; Yamamura, K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 916.
- 247.- Tabushi, I.; Kuroda, Y. *Adv. Catal.*, 1983, 32, 417.
- 248.- Kondo, H.; Nakatani, H.; Hiromi, K. *J. Biochem.*, 1976, 79, 393; *Carbohydr. Res.*, 1976, 52, 1.
- 249.- Lewis, E.A.; Hansen, L.D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1973, 2081.
- 250.- Lumry, R.; Rajender, S. *Biopolymers*, 1970, 9, 1125.
- 251.- Clarke, R.J.; Coates, J.H.; Lincoln, S.F. *Carbohydr. Res.*, 1984, 127, 181.
- 252.- Clarke, R.J.; Coates, J.H.; Lincoln, S.F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1984, 80, 3119.
- 253.- Hall, D.; Bloor, D.; Tawarah, K.; Wyn-Jones, E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1986, 82, 2111.
- 254.- Hersey, R.; Robinson, B.H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1984, 80, 2039.
- 255.- Hersey, R.; Robinson, B.H.; Kelly, H.C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1986, 82, 1271.
- 256.- Turro, N.J.; Bolt, J.D.; Kuroda, Y.; Tabushi, I. *Photochem. Photobiol.*, 1982, 35, 69.
- 257.- Turro, N.J.; Okubo, T.; Chung, C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, 104, 1789.

- 258.- Okubo, T.; Maeda, Y.; Kitano, H. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, 3721.
- 259.- Clarke, R.J.; Coates, J.H.; Lincoln, S.F. *Adv. Carbohydr. Chem.*, 1988, 46, 205.
- 260.- Jobe, D.J.; Verrall, R.E.; Palepu, R.; Reinsborough, V.C. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 3582.
- 261.- Harada, A.; Furue, M.; Nozakura, S. *Macromolecules*, 1976, 9, 705.
- 262.- Gelb, R.I.; Schwartz, L.M.; Murray, C.T.; Laufer, D.A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 3553.
- 263.- Gelb, R.I.; Schwartz, L.M.; Laufer, D.A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 5875.
- 264.- Lincoln, S.F.; Coates, J.H.; Schiller, R.L. *Inclusion Phenomena*, 1987, 5, 709.
- 265.- Straub, T.S.; Bender, M.L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 8875. *Ibid.* 1972, 94, 8881.
- 266.- Cramer, F.; Kampe, W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 1115.
- 267.- Komiyama, M.; Hirai, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, 56, 2833.
- 268.- Breslow, R.; Campbell, P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 3085; *Bioorg. Chem.*, 1971, 1, 140.
- 269.- Pajington, J. *Food F.I.P.P.*, 1985.
- 270.- Fonagy, A. et al., *First Int. Symposium on Cyclodextrins*, Budapest, 1981.
- 271.- Nagai, T. *First Int. Symposium on Cyclodextrins*, Budapest, 1981.
- 272.- Szejtli, J. *Proceedings of the Starch Convention*, Detmol, 1985.
- 273.- Szejtli, J.; Sebestyen, G. *Stärke*, 1979, 31, 385; Company Publication: Chinoin Internal Toxicology Report, Budapest, 1978.
- 274.- Frank, D.W.; Gray, J.E.; Weaver, R.N. *Am. J. Pathol.*, 1976, 83, 367.
- 275.- FAO Nutrition Meetings, Series No. 46, A, WHO/Food AAD/70.36.
- 276.- Benson, G.C.; Halpin, C.J.; *Can. J. Chem.*, 1987, 65, 322.
- 277.- Aicart, E.; Kumaran, M.K.; Halpin, C.J.; Benson, G.C. *J. Chem. Thermodyn.*, 1983, 15, 919.
- 278.- Benson, G.C.; Halpin, C.J.; Kumaran, M.K. *J. Chem. Thermodyn.*, 1986, 18, 1147.
- 279.- Junquera, E.; Tardajos, G.; Aicart, E. *J. Chem. Thermodyn.*, 1988, 20, 1461.



- 280.- Junquera, E.; Aicart, E.; Tardajos, G. *J. Chem. Thermodyn.*, 1989, 21, 1223.
- 281.- Aicart, E.; Costas, M.; Junquera, E.; Tardajos, G. *J. Chem. Thermodyn.*, 1990, 22, 1153.
- 282.- Zielinski, R.; Ikeda, S.; Nomura, H.; Kato, S. *J. Colloid Int. Sci.*, 1988, 125, 497.
- 283.- Zielinski, R.; Ikeda, S.; Nomura, H.; Kato, S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1989, 85, 1619.
- 284.- Zielinski, R.; Ikeda, S.; Nomura, H.; Kato, S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1988, 84, 151.
- 285.- Zielinski, R.; Ikeda, S.; Nomura, H.; Kato, S. *J. Colloid Int. Sci.*, 1989, 129, 175.
- 286.- Shinoda, K.; Soda, T. *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 2072.
- 287.- De Lisi, R.; Ostiguy, C.; Perron, G.; Desnoyers, J.E. *J. Colloid Int. Sci.*, 1979, 71, 147.
- 288.- Vikingstad, E.; Skauge, A.; Holland, H. *J. Colloid Int. Sci.*, 1979, 72, 59.
- 289.- Rao, N.P.; Verrall, R.E. *J. Chem. Eng. Data*, 1987, 32, 295.
- 290.- Rao, N.P.; Verrall, R.E. *J. Colloid Int. Sci.*, 1988, 121, 85.
- 291.- Boström, G.; Backlund, S.; Blokhus, A.M.; Holland, H. *J. Colloid Int. Sci.*, 1989, 128, 169.
- 292.- Justice, M.C.; Bury, R.; Justice, J.C. *Electrochim. Acta*, 1971, 16, 689.
- 293.- Lavandier, C.D.; Pelletier, M.P.; Reinsborough, V.C. *Aust. J. Chem.*, 1991, 44, 457.
- 294.- Palepu, R.; Reinsborough, V.V. *Aust. J. Chem.*, 1990, 43, 2119.
- 295.- Satake, I.; Ikenoue, T.; Takeshita, T.; Hayakawa, K.; Maeda, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, 58, 2746.
- 296.- Palepu, R.; Richardson, J.E.; Reinsborough, V.C. *Langmuir*, 1989, 5, 218.
- 297.- Palepu, R.; Reinsborough, V.C. *Can. J. Chem.*, 1988, 66, 325.
- 298.- MacPherson, Y.E.; Paleou, R.; Reinsborough, V.C. *J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 1990, 9, 137.
- 299.- Jobe, D.J.; Reinsborough, V.C. *Aust. J. Chem.*, 1984, 37, 1593.
- 300.- Fletcher, P.D.I.; Hicks, J.R.; Reinsborough, V.C. *Can. J. Chem.*, 1983, 61, 1594.

- 301.- Reinsborough, V.C.; Robinson, B.H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1975, 75, 2395.
- 302.- Baumüller, W.; Hoffmann, H.; Ulbricht, W. *J. Colloid Int. Sci.*, 1978, 64, 418.
- 303.- Lang, J.; Tondre, C.; Zana, R.; Bauer, B.; Hoffmann, H.; Ulbricht, W. *J. Phys. Chem.*, 1975, 79, 276.
- 304.- Lewig, R.; Shah, D.O. *J. Colloid Int. Sci.*, 1986, 113, 484.
- 305.- Lang, J.; Zana, R. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 5258.
- 306.- Rassing, J.E.; Sams, P.J.; Wyn-Jones, E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1974, 70, 1121.
- 307.- Hall, D.; Jobling, P.J.; Wyn-Jones, E.; Rassing, J.E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1977, 73.
- 308.- Gormally, J.; Sharma, S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1986, 82, 2497.
- 309.- Yasunaga, T.; Oguri, H.; Miura, M. *J. Colloid Int. Sci.*, 1967, 23, 352.
- 310.- Lang, J.; Zana, R. *Surfactant Solutions*, Marcel Dekker Inc., New York, 1987, 406.
- 311.- Aniansson, E.A.G.; Wall, S.N. *Chemical Biological Applications of Relaxational Spectroscopy*, Riedel Press, 1975.
- 312.- Aniansson, E.A.G.; Wall, S.N.; Almgren, M.; Hoffmann, H.; Kielman, J.; Ulbricht, W.; Zana, R.; Lang, J.; Tondre, C. *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 905.
- 313.- Teubner, M. *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 2917.
- 314.- Zana, R.; *Yiv Can. J. Chem.*, 1980, 58, 1763.
- 315.- Jobe, D.J.; Verrall, R.E.; Reinsborough, V.C. *Can. J. Chem.*, 1990, 68.
- 316.- Thomas, J.K. *The Chemistry of Excitation at Interfaces*, A.C.S. Press, Washington, 1984.
- 317.- Yekta, A.; Aikawa, M.; Turro, N.J. *Chem. Phys. Lett.*, 1979, 63, 543.
- 318.- Aikawa, M.; Yekta, A.; Liu, J.M.; Turro, N.J. *Photochem. Photobiol.*, 1980, 32, 297.
- 319.- Infelta, P.P.; Grätzel, M. *J. Chem. Phys.*, 1979, 70, 179.
- 320.- Turro, N.J.; Kuo, P.L.; Somasundaram, P.; Wong, K. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 288.
- 321.- Kalyanasundaram, K.; Thomas, J.K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1986, 99, 288.

- 322.- Woff, T. *Ber. Busenges. Phys. Chem.*, 1981, 85, 145.
- 323.- Singer, L.A. *Solution Behaviour of Surfactants*, Mittal, K.L.; Fendler, J.H., Plenum Press, New York, 1982, 1, 73.
- 324.- Blatt, E.; Ghiggino, K.P.; Sawyer, W.H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1981, 77, 2551.
- 325.- Dorrance, R.C.; Hunter, T.F.; Phillip, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1970, 72, 89.
- 326.- Miyagishi, S.; Asakawa, T.; Nishida, M. *J. Colloid Int. Sci.*, 1987, 115, 199.
- 327.- Atik, S.; Nam, M.; Singer, L. *Chem. Phys. Lett.*, 1979, 67, 75.
- 328.- Blatt, E.; Ghiggino, K.P.; Sawyer, W.H. *Chem. Phys. Lett*, 1985, 114, 47.
- 329.- Dorrance, R.C.; Hunter, T.F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1974, 70, 1572.
- 330.- Turro, N.J.; Yekta, A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 5951.
- 331.- Almgren, M.; Gunnarsson, G.; Lise, P. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, 85, 451.

## CAPITULO II

### TECNICAS EXPERIMENTALES

#### II.1 TECNICAS ULTRASONICAS.

##### II.1.1 GENERACION Y RECEPCION DE ONDAS SONORAS. CARACTERIZACION DE TRANSDUCTORES.

###### II.1.1.1 INTRODUCCION

Las ondas sonoras se generan o captan mediante dispositivos denominados *TRANSDUCTORES*, que convierten una forma de energía en otra. Concretamente, los *TRANSDUCTORES ACUSTICOS*<sup>1</sup> se utilizan para transformar la energía acústica en otras formas de energía, tales como eléctrica, mecánica y térmica, o a la inversa, éstas en aquélla. Un transductor reversible es aquel que puede realizar la conversión de energía en ambas direcciones.

Existen varios tipos de transductores, entre los que podríamos

destacar:

a) OSCILADORES CRISTALINOS. Hacen uso del EFECTO PIEZOELECTRICO o del EFECTO ELECTROELECTRICO para generar ondas sonoras. Trabajan en un amplio intervalo de frecuencias, siendo el límite superior 10000 MHz.

b) OSCILADORES MAGNETOELECTRIVOS. Se basan en un fenómeno análogo, el de la MAGNETOELECTRICION, que es también reversible.

c) OSCILADORES MECANICOS, tales como silbatos, sirenas, radiómetros, discos de Rayleigh, etc.

d) TRANSDUCTORES ELECTROMAGNETICOS.

e) TRANSDUCTORES ELECTROSTATICOS.

f) TRANSDUCTORES TERMICOS, QUIMICOS Y OPTICOS.

g) TRANSDUCTORES DE ULTRA ALTA FRECUENCIA, ETC.

En este trabajo, tanto en la técnica de velocidad del sonido como en la de atenuación, todos los transductores usados pertenecen al tipo de osciladores cristalinos, que generan y reciben las ondas sonoras haciendo uso de su piezoelectricidad. Nos centraremos, pues, en este tipo de transductores, describiendo detalladamente, al menos, las características más importantes que rigen su funcionamiento.

El EFECTO PIEZOELECTRICO fué descubierto por los hermanos Curie en 1880<sup>2</sup>. Se produce en los cristales que tienen uno o más ejes polares o carecen de centro de simetría. De las 32 clases de simetría conocidas, sólo 20 tienen la propiedad de la piezoelectricidad. Si en este tipo de cristales se aplican esfuerzos mecánicos en determinados cortes o caras del mismo, se produce una separación de cargas positivas y negativas, dando lugar a una polarización de la distribución de carga eléctrica y a la aparición de campos electricos,

tal y como se ilustra en la Figura 2.1. Siempre que el cristal no se alargue más allá de su límite elástico, la magnitud de la densidad de carga (o polarización dieléctrica) es directamente proporcional al esfuerzo aplicado. Este efecto se conoce como EFECTO PIEZOELECTRICO DIRECTO.

El efecto inverso fué previsto teóricamente por Lippmann<sup>3</sup> en 1881 y descubierto experimentalmente por los hermanos Curie el mismo año. Cuando se aplica un campo eléctrico a uno de los cortes de un cristal piezoeléctrico en la dirección de un eje de simetría o polar, surge una deformación mecánica, siendo proporcional la magnitud de esta deformación a la intensidad del campo aplicado.

Estos efectos son muy acusados en cristales como el cuarzo, la sal de Rochelle, la turmalina y el sulfato de litio. De todos ellos, probablemente sea el cuarzo el material piezoeléctrico más ampliamente usado.

Para tratar de una forma rigurosa todas las expresiones que relacionan las tensiones mecánicas y desplazamientos eléctricos producidos, hay que hacer uso de la aritmética tensorial, siendo éste un punto ampliamente tratado en la bibliografía<sup>4</sup>.

No es objeto de este trabajo hacer un tratamiento matemático profundo de la piezoelectricidad, aunque sí resulta interesante que las relaciones y las expresiones básicas queden suficientemente claras.

En todo efecto piezoeléctrico las fuerzas electricas y mecánicas están linealmente interrelacionadas. El tensor de deformación (strain)  $\epsilon_h$  y el vector de campo eléctrico  $E_j$  están relacionados a través de las CONSTANTES DE DEFORMACION PIEZOELECTRICA  $d_{hj}$ , por la expresión:

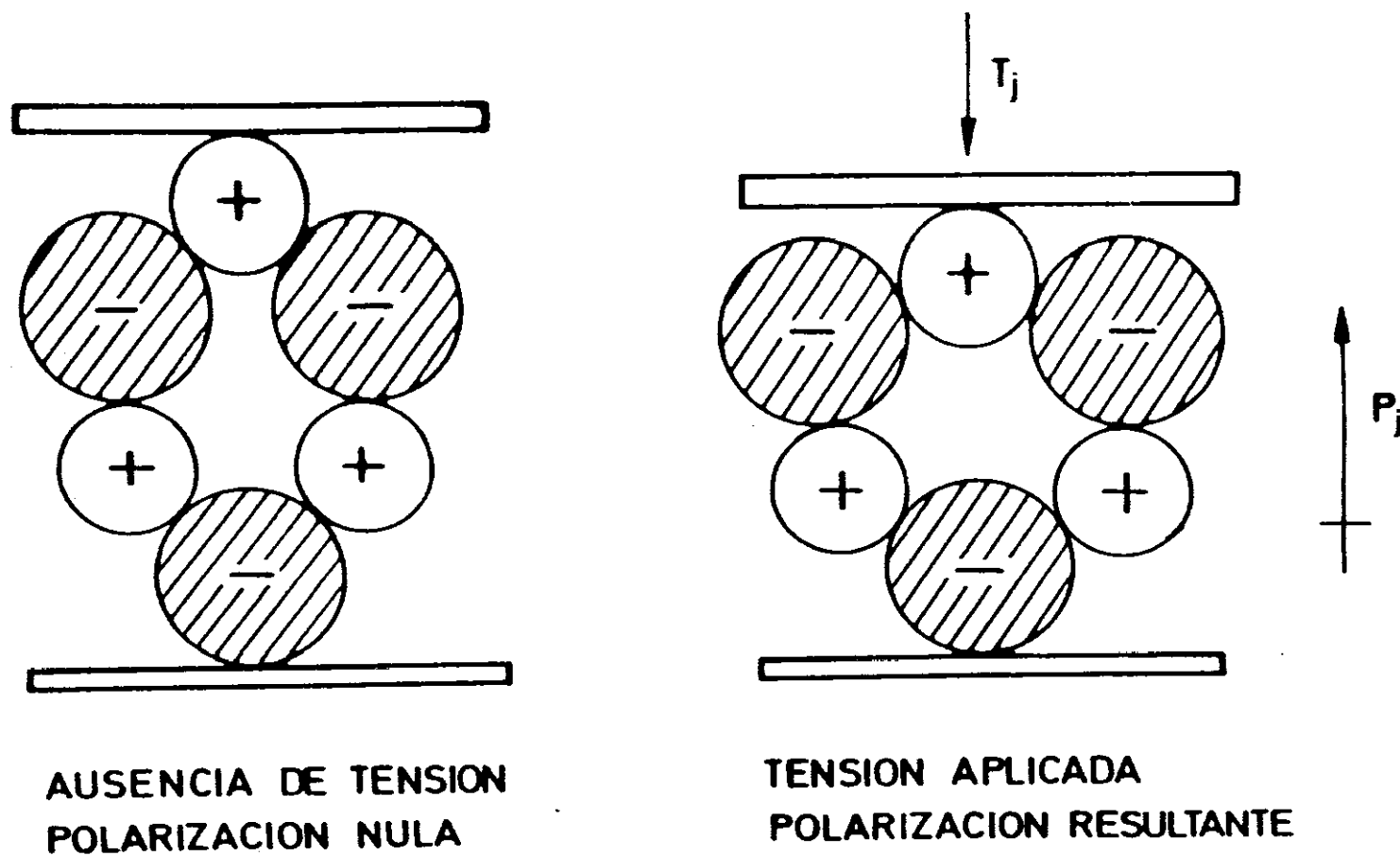


FIGURA 2.1.- Representación esquemática del efecto piezoeléctrico en un cristal sin centro de simetría.

$$\epsilon_h = d_{hj} E_j \quad (2.1)$$

Una expresión análoga surge entre el vector de polarización eléctrica  $P_i$  y el tensor de estiramiento  $T_h$ :

$$P_i = d_{ih} T_h \quad (2.2)$$

donde  $1 \leq i, j \leq 3$  y  $h$  toma valores desde 1 hasta 6 si se usa la notación simplificada de Voigt, según la cual tenemos que:

i	j	h
1	1	1
2	2	2
3	3	3
2	3 (= 32)	4
1	3 (= 31)	5
1	2 (= 21)	6

$i$  representa el eje perpendicular al plano de la componente

$j$  representa la dirección de la componente (ver Figura 2.2).

La notación de Voigt<sup>5</sup> consiste en esencia en representar las 9 magnitudes  $T_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) por 6 magnitudes  $T_h$  ( $h = 1 \dots 6$ ), considerando que, por el principio de conservación de la energía  $i, j = j, i$ .

La respuesta elástica de un material piezoeléctrico queda reflejada mediante la expresión general:

$$S_h = \sum_i d_{ih} E_i \quad (2.3)$$



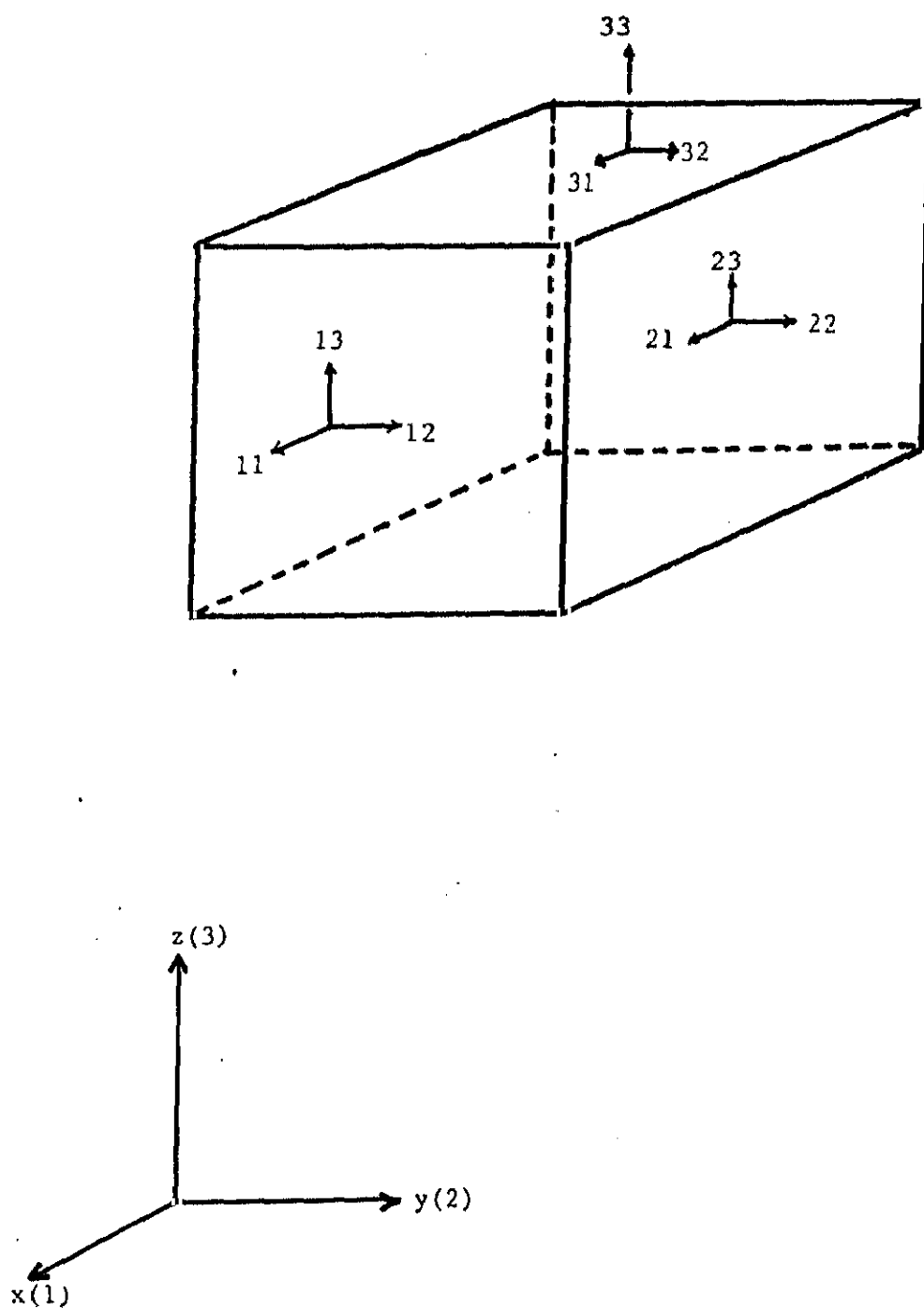


FIGURA 2.2.- Notación de Voigt.

donde  $S_h$  son las componentes de la tensión elástica. Hay tres componentes de compresión ( $h = 1,2,3$ ) y tres de cizalladura ( $h = 4,5,6$ ). Esta expresión es suficiente para predecir el comportamiento de cualquier material piezoeléctrico siempre que las constantes  $d_{ih}$  sean conocidas.

Las ecuaciones piezoeléctricas definen, pues, las interrelaciones entre el desplazamiento eléctrico  $D$ , el campo eléctrico  $E$ , la deformación elástica unitaria  $S$  y la tensión mecánica  $T$ . Existen cuatro parejas equivalentes de ecuaciones piezoeléctricas lineales, dependiendo de la elección de las variables independientes. Eligiendo  $D$  y  $S$  como tales y utilizando notación tensorial:

$$T_i = c_{ij}^D S_j - h_{in} D_n \quad m, n = 1, 2, 3 \quad (2.4)$$

$$E_m = -h_{mj} S_j + D_n / \epsilon_{mn}^S \quad 1, j = 1 \dots 6 \quad (2.5)$$

donde  $c^D$  representa las constantes elásticas de rigidez bajo la condición de desplazamiento eléctrico nulo,  $\epsilon^S$  las constantes dieléctricas bajo la condición de deformación mecánica nula y  $h$  las constantes piezoeléctricas que tienen como unidades V/m o N/C.

Los coeficientes elásticos, dieléctricos y piezoeléctricos se ordenan normalmente en una matriz simétrica (9x9), ( $c_{ij} = c_{ji}$ ,  $\epsilon_{mn} = \epsilon_{nm}$ ), agrupando las componentes de  $T$  y  $E$  por un lado y las de  $S$  y  $D$  por otro, como vectores de 9 elementos. En el caso más general (mínima simetría) se presentan 45 coeficientes distintos: 21 constantes elásticas, 6 constantes dieléctricas y 18 piezoeléctricas. A medida que la simetría del cristal aumenta, disminuye el número de constantes.

## II.1.1.2 TRANSDUCTOR DE CUARZO.

El cuarzo es una forma cristalina del  $\text{SiO}_2$  y es piezoeléctrico por debajo de su temperatura de Curie ( $T_c = 846 \text{ K}$ ). Pertenece a la clase trigonal y por tanto tiene tres ejes polares situados cada uno a  $60^\circ$  de los otros<sup>6</sup>. Estos son los ejes x del cristal y los tres son equivalentes. Los ejes y están en el mismo plano que los x pero son perpendiculares a ellos, mientras que el eje z es perpendicular a este plano. Una representación simplificada aparece en la Figura 2.3<sup>7</sup>.

Debido a la simetría del cristal y al hecho de que no se presenta efecto piezoeléctrico a lo largo de los ejes de simetría, el tensor de deformación (strain)  $d_{ih}$  tiene sólo dos constantes independientes  $d_{11}$  y  $d_{14}$ . El resto son nulos y por simetría:

$$\begin{aligned} d_{12} &= -d_{11} \\ d_{25} &= -d_{14} \\ d_{26} &= 2d_{11} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Es decir:

	h	1	2	3	4	5	6
1							
1		$d_{11}$	$-d_{11}$	0	$d_{14}$	0	0
2		0	0	0	0	$-d_{14}$	$-2d_{11}$
3		0	0	0	0	0	0

Para el cuarzo  $d_{11} = -2.3 \times 10^{-12} \text{ C/N}$  y  $d_{14} = 0.57 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ .

Como se explicará más detalladamente en el siguiente apartado, todos los cristales usados en la técnica de atenuación, tanto en la de pulsos como en la Eggers, son de cuarzo con corte X. Esto quiere decir

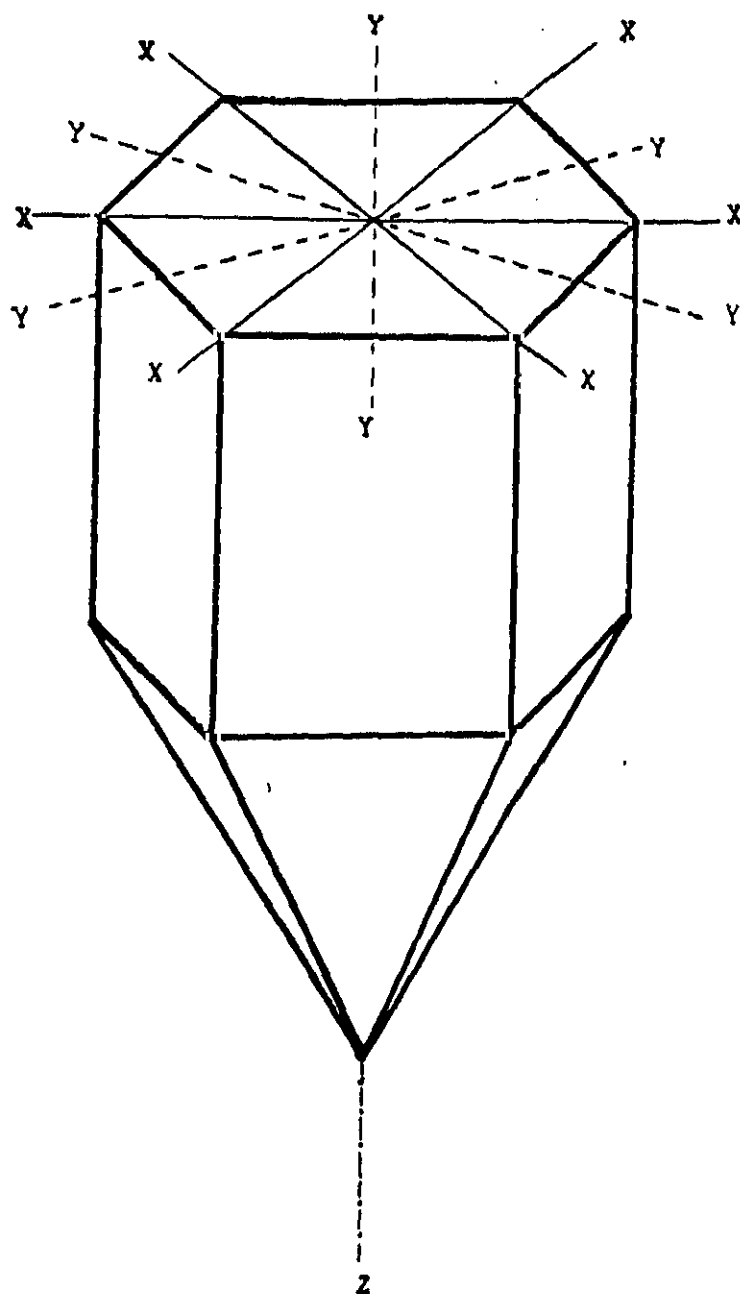


FIGURA 2.3.- Diagrama simplificado de un corte de un cristal de cuarzo.

que sus caras son perpendiculares a uno de sus ejes X y perfectamente pulidas.

Según la ecuación 2.3 y la matriz  $d_{ih}$  recientemente mostrada, si aplicamos un campo eléctrico a las caras del cristal de cuarzo con corte-X provocará una dilatación en la dirección x, una compresión en la dirección y, y un efecto de cizalladura en el plano yz. Consecuentemente, el efecto neto resultante de la aplicación de este campo será la producción de una onda sonora longitudinal que se propagará a través del medio acoplado al transductor.

Existen, no obstante, otras simetrías de corte en este tipo de cristales, resultando transductores con otras características y aplicaciones<sup>4</sup>. Así, si las caras del cristal resultante son paralelas al eje x y perpendiculares al y, hablaremos de corte-Y y las ondas generadas serán de cizalladura. También es posible encontrar transductores con corte-Y ROTADO. Son como los anteriores pero los cortes presentan cierto ángulo  $\theta$  con el eje y. Si  $\theta = 35^\circ$  y  $-49^\circ$ , tendremos transductores de cuarzo con corte AT y BT, respectivamente. Su característica principal es que el coeficiente de temperatura se anula, resultando particularmente útiles para controlar la frecuencia de los osciladores. Si  $\theta = 31^\circ$  y  $-59^\circ$ , tendremos los cortes AC y BC. El acoplamiento con otros modos de vibración es mínimo y son utilizados para generar sólo ondas de cizalladura en sólidos.

### II.1.1.3 CERAMICAS FERROELECTRICAS. EFECTO ELECTROESTRICTIVO.

Otro grupo muy importante de materiales piezoeléctricos son las cerámicas ferroeléctricas. Son materiales policristalinos que, basándose en el *EFECTO ELECTROESTRICTIVO*, pueden generar también ondas sonoras.

El efecto electrostrictivo se produce en todos los dieléctricos y constituye un fenómeno análogo a la magnetostricción<sup>1</sup>. Para la mayor parte de los materiales es despreciable, pero en ciertos dieléctricos, denominados ferroeléctricos, el efecto es muy acusado. La aplicación de un campo eléctrico en una dirección determinada produce una deformación mecánica, cuya magnitud es proporcional al cuadrado de la intensidad del campo aplicado y es, por tanto, independiente del sentido del campo.

Un transductor ferroeléctrico polarizado parece presentar el mismo efecto que un transductor piezoeléctrico y por esta razón se clasifica generalmente entre los "piezoeléctricos". Hasta ahora, el titanato de bario, el metaniobato de plomo y la mezcla de titanato y circonato de plomo son las sustancias más profusamente empleadas en aplicaciones electrostrictivas. Para la construcción de este tipo de transductores se aglutinan numerosos pequeños cristallitos de material ferroeléctrico con adhesivos adecuados para formar una cerámica del modelo requerido. Como estos materiales son policristalinos, y por tanto isotrópos, no se han de cortar a lo largo de ejes determinados, lo que supone una ventaja sobre los cristales piezoeléctricos naturales.

Consideremos una cerámica tipo PXE<sup>8</sup> con estructura de perovskita. Tienen la fórmula general  $ABO_3$  (Ej:  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ ) en los que A

representa un ión metálico pesado divalente como el Pb, B es un ión metálico tetravalente pequeño como Zr o Ti y O es naturalmente oxígeno. En la Figura 2.4 se muestra una representación de esta estructura.

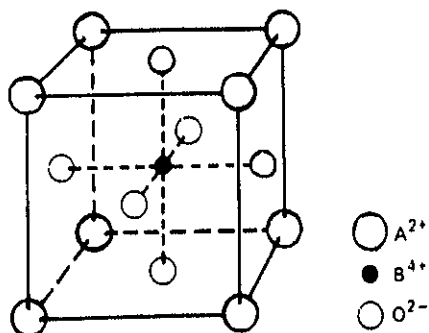


FIGURA 2.4.- Representación esquemática de la estructura tipo perovskita  $ABO_3$ .

En un cristal de este tipo, cada celda de la red cristalina presenta una polarización espontánea a lo largo de una de las posibles direcciones. Esta polarización espontánea desaparece a una determinada temperatura crítica (temperatura de Curie) por encima de la cuál el cristal se hace paraeléctrico.

Si el cristal es enfriado por debajo de su punto de Curie en presencia de un campo eléctrico externo, los dipolos tienden a alinearse en la dirección permitida más parecida a la dirección del campo. Si, bajo estas condiciones, el cristal es sometido a una tensión mecánica, la red resultará distorsionada, con un cambio en el momento dipolar del cristal (efecto piezoeléctrico). Dentro de un determinado límite de tensión, que depende del cristal en cuestión,

este cambio en el momento dipolar es aproximadamente reversible y linear, como se ha visto en el apartado anterior.

Una cerámica PXE, constituida por una masa de diminutos cristalitos, presenta una orientación al azar. Una vez es calentada, la cerámica se hará isotrópica y no exhibirá efecto piezoeléctrico. Ahora bien, cualquier cerámica puede ser piezoeléctrica en una dirección determinada sometiéndola a un tratamiento polarizante que requiere someterla a campos muy intensos. Cuando la acción de este campo cesa, los dipolos permanecen alineados, confiriéndole a la cerámica una polarización remanente y una deformación permanente. Ello la convierte en anisotrópica, a la vez que permanentemente piezoeléctrica. En la Figura 2.5 se muestra una representación esquemática de lo anteriormente expuesto<sup>8</sup>.

La Figura 2.6 muestra el efecto piezoeléctrico en un cilindro PXE. En (a) vemos el cilindro en ausencia de voltaje. Si es comprimido o estirado por acción de una tensión mecánica externa, el cambio resultante en el momento dipolar origina la aparición de un voltaje entre los electrodos. Cuando el cilindro es comprimido, el voltaje presentará la misma polaridad que el voltaje aplicado para polarizar el material (b). Por el contrario, si es estirado presentará polaridad opuesta (c). Estos efectos son ejemplos de conversión de energía mecánica en energía eléctrica.

Por el contrario, si aplicamos un voltaje alterno a los electrodos del cristal, el cilindro se comprimirá y se estirará con la misma frecuencia del voltaje aplicado (d,e,f). Son ejemplos de conversión de energía eléctrica en mecánica.



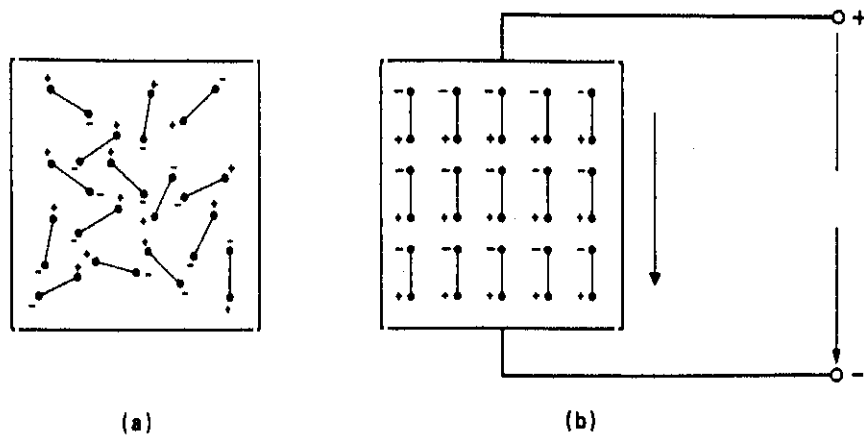


FIGURA 2.5.- Dipolos eléctricos en materiales piezoeléctricos (a) antes y (b) después de una polarización en condiciones ideales.

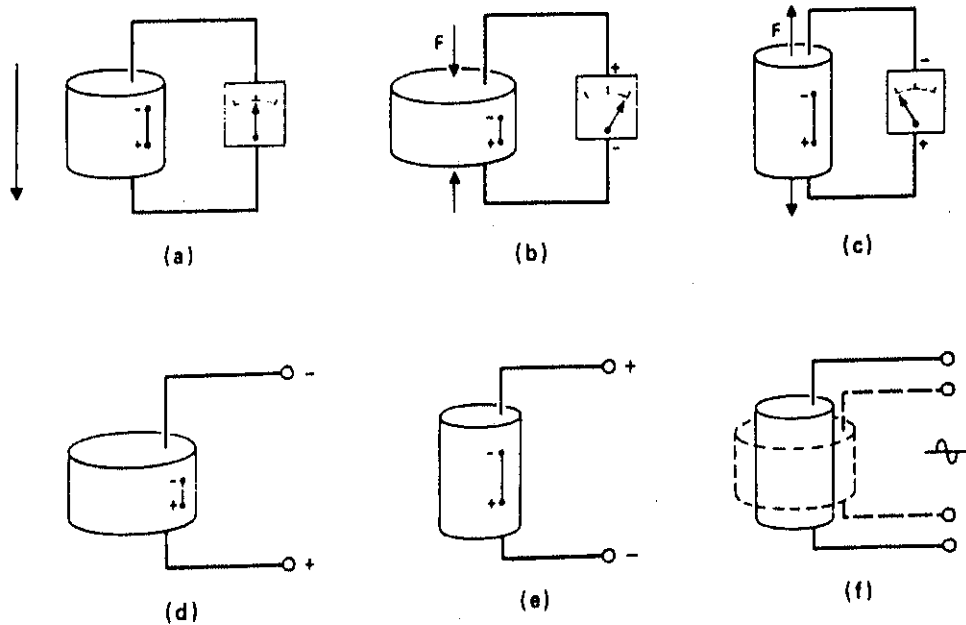


FIGURA 2.6.- Efecto piezoeléctrico en una cerámica con forma cilíndrica (se muestra sólo un dipolo por claridad).

Los transductores cerámicos que se han utilizado en este trabajo en la técnica que mide la velocidad del sonido son del tipo PZT-5A (circonatos de plomo). Sus características más importantes son<sup>9,10</sup>:

1) Banda ancha en frecuencia o lo que es lo mismo, una corta respuesta impulsional o temporal. Los pulsos que generan tienen pocos ciclos, resultando este aspecto imprescindible en nuestro caso, como veremos en próximos apartados.

2) Alta sensibilidad. Esta característica suele ser contrapuesta a la anterior.

3) Son transductores MULTICAPA y MONOELEMENTO.

4) Vibran en MODO ESPESOR ("thickness mode").

Para diseñar este tipo de transductores se utilizan ampliamente los modelos teóricos y la simulación por ordenador.

La Figura 2.7 muestra un esquema de las partes constitutivas del transductor en cuestión. Como se puede ver, constan de varias capas (de ahí la denominación de MULTICAPA):

- a) capa de adaptación de impedancias.
- b) elemento piezoeléctrico, constituido normalmente por discos delgados de cerámica ferroeléctrica.
- c) carcasa metálica de protección.
- d) material de amortiguación acústica ("backing").
- e) cable coaxial de conexión.

En general, una cerámica piezoeléctrica radiando en agua u otro fluido tiene una banda frecuencial muy estrecha y por tanto una respuesta impulsional larga, debido fundamentalmente al gran desacople de impedancias mecánicas entre el material cerámico y la carga (véase Figura 2.8)<sup>9</sup>.

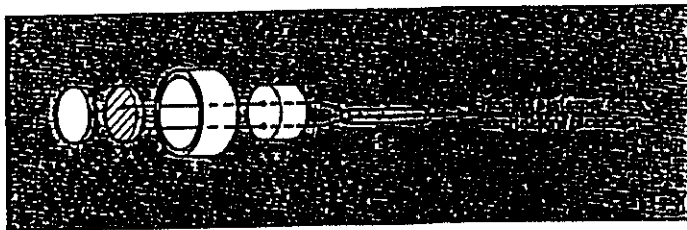


FIGURA 2.7.- Esquema de un transductor piezoeléctrico multicapa: 1) capa (una o varias) de adaptación de impedancias, 2) elemento piezoeléctrico, 3) carcasa metálica de protección, 4) material de amortiguamiento acústico ("backing") y 5) cable coaxial de conexión.

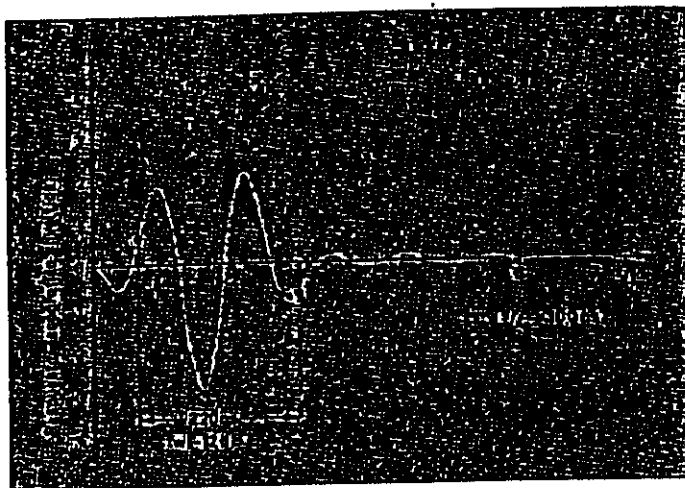


FIGURA 2.8.- Respuesta ecográfica típica medida en los terminales de un transductor piezoeléctrico de banda ancha (10 MHz de frecuencia nominal de resonancia) correspondiente a una excitación tipo escalón de -400 voltios.

La anchura de banda se puede aumentar por dos métodos:

a) añadiendo un material de un determinado amortiguamiento acústico en la parte trasera del elemento piezoeléctrico.

b) añadiendo capa(s) de adaptación de impedancias en la parte frontal del mismo.

Vamos a analizar brevemente cómo afectan ambas posibilidades a la banda acústica del transductor y a su respuesta impulsional.

Quizá el método más frecuente de aumentar la anchura de banda y acortar la respuesta impulsional es añadir un material absorbente ("backing") a la cara trasera del elemento piezoeléctrico. Este material debe tener una alta atenuación acústica, absorbiendo la energía que se le transmite y minimizando por tanto las reflexiones desde su cara trasera en orden a eliminar falsos ecos. Cuanto más próxima sea la impedancia acústica  $Z$  ( $Z = \rho u$ , donde  $\rho$  es la densidad y  $u$  la velocidad del sonido del material en cuestión) específica de este material a la del elemento piezoeléctrico, mayor será la energía transmitida y absorbida en él, disminuyendo así la sensibilidad del transductor. Un compromiso en este sentido es utilizar materiales de amortiguamiento acústico con menor impedancia acústica específica. Mezclas de resinas y polvo de tungsteno son los materiales más frecuentemente utilizados como "backing".

La Figura 2.9 (a) y (b) muestra la banda acústica (pulso-eco) y la respuesta impulsional (calculadas con un modelo teórico, el modelo KLM) para un disco cerámico del tipo PZT-5A<sup>10</sup>, radiando en agua ( $Z_L = 1.5 \times 10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) con diferentes materiales de backing:

- 1) backing ligero,  $Z_B = 3 \times 10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .
- 2) backing fuerte,  $Z_B = 18 \times 10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

La Figura 2.10 muestra los resultados para  $Z_B = 0$ .

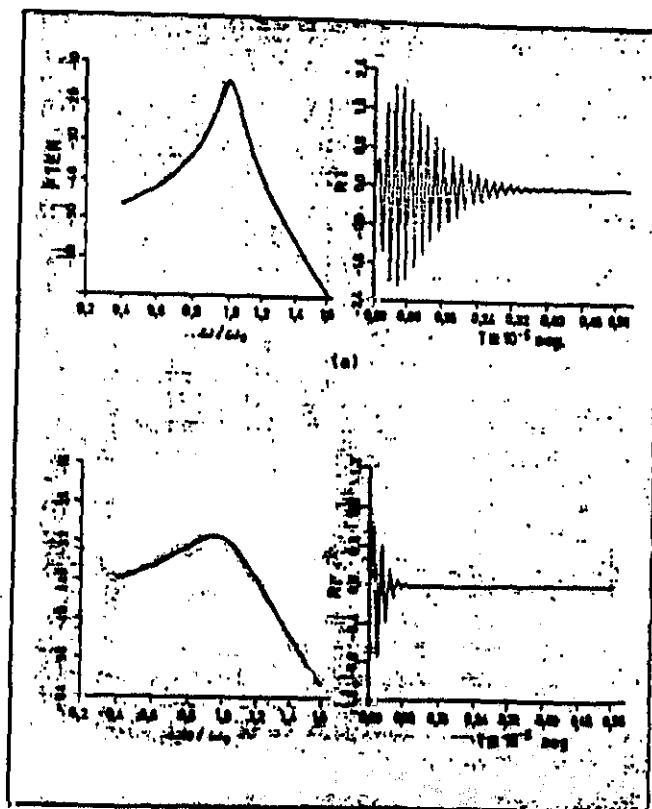


FIGURA 2.9.- Banda acústica (pulso-eco) y respuesta impulsional, calculados con el modelo KLM para un disco cerámico del tipo PZT-5A radiando en agua: a) con "backing" ligero  $Z_B = 3 \times 10^4 \text{ Kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  y b) con "backing" fuerte  $Z_B = 18 \times 10^6 \text{ Kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

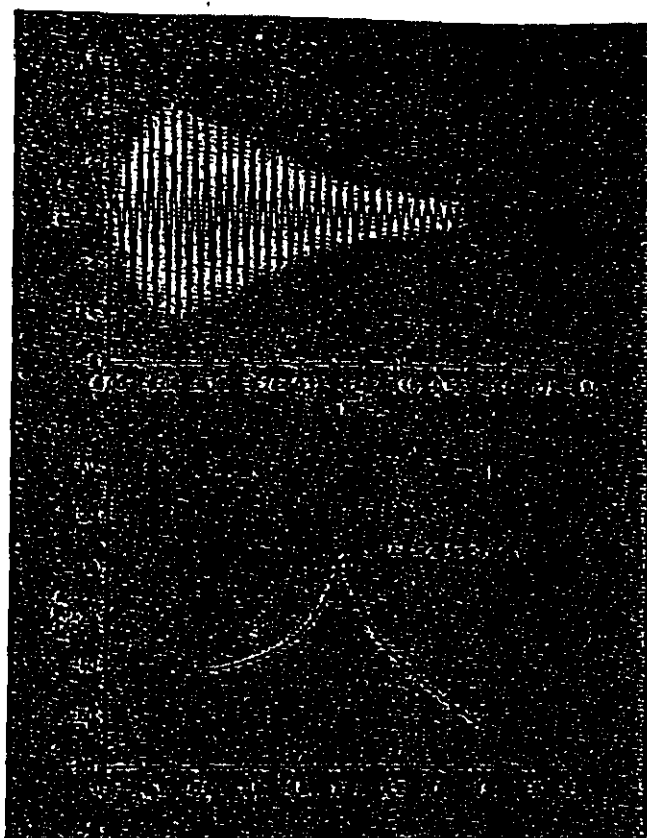


FIGURA 2.10.- Función de transferencia en emisión-recepción (FTER) expresada en dB y respuesta impulsional en el dominio temporal (en unidades relativas) calculadas para el mismo disco cerámico de la Figura 2.9, emitiendo en agua.

A la vista de estas figuras queda bien patente cómo el añadir una capa de backing en la parte trasera de los piezoeléctricos aumenta su banda en el espectro de frecuencias, lo cuál se traduce en un claro acortamiento de su respuesta temporal, a la vez que disminuye su sensibilidad.

Por otra parte, la capa(s) de adaptación de impedancias en la parte delantera del piezoeléctrico aumenta la sensibilidad del transductor porque mejora el acoplamiento acústico entre la cerámica y el medio. La configuración más frecuentemente utilizada consiste en una única capa de adaptación, actuando como un transformador de un cuarto de onda ( $\lambda/4$ ) a la frecuencia de resonancia. El espesor de la capa sería en este caso  $d_c = u_c/4f_o$ , siendo  $f_o$  la frecuencia nominal de resonancia del elemento piezoeléctrico ( $f_o = u_t^D/2d$ ). Conviene resaltar dos aspectos: a) la dificultad de encontrar materiales muy poco atenuantes con una impedancia acústica específica ajustada a un valor arbitrario y b) la optimización de la transferencia de energía al medio que proporciona la capa  $\lambda/4$  ideal se produce únicamente para una gama limitada de frecuencias, con una frecuencia central determinada por la velocidad de propagación acústica y el espesor de la capa. La Figura 2.11 muestra la banda acústica (pulso-eco) y la respuesta impulsional correspondientes al mismo disco cerámico anterior, con backing fuerte ( $Z_b = 18 \times 10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), al que se ha añadido una capa  $\lambda/4$  a  $f_o$  ( $f_o = 5.3 \text{ MHz}$ ;  $d_o = 0.1 \text{ mm}$ ;  $Z_{oc} = 7.11 \times 10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $u_c = 2200 \text{ ms}^{-1}$ )<sup>9</sup>. El aumento de la anchura de la banda y sensibilidad, manteniendo una corta respuesta temporal son evidentes comparado con la Figura 2.9.

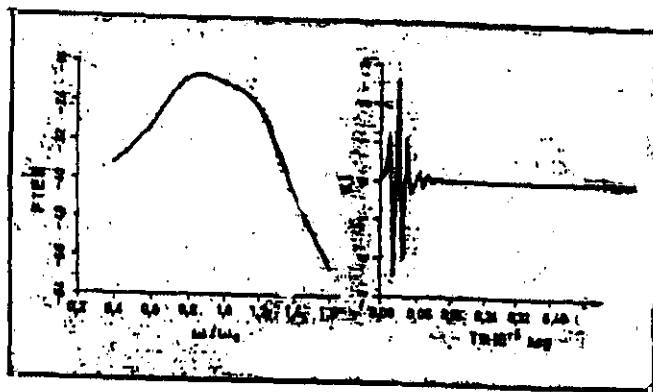


FIGURA 2.11.- Modificación en el comportamiento ecográfico para el caso (b) de la Figura 2.9 al añadir una capa de adaptación  $\lambda/4$ .

Por último, resulta conveniente comentar brevemente en qué consiste el modo de vibración espesor. Las cerámicas ferroeléctricas, incluidas en la clase cristalógrafica 6mm, presentan 10 coeficientes distintos: 5 elásticos, 3 piezoeléctricos y 2 dieléctricos. Que una cerámica de este tipo vibre en modo espesor ("thickness extensional") implica que su espesor  $d$  (normalmente ajustado a  $\lambda/2$ ) debe ser muy pequeño comparado con las dimensiones laterales  $l, w$  ( $l, w \gg d$ ), que el material esté polarizado eléctricamente en la dirección de su espesor (eje  $z$ ), que los electrodos coincidan con las caras de mayor superficie ( $A = lw$ ) y que las deformaciones elásticas únicamente tengan lugar en la dirección del campo eléctrico aplicado. En una forma rigurosa y teniendo presente las relaciones y magnitudes piezoeléctricas expuestas anteriormente, las condiciones de contorno del modo de vibración "thickness extensional" son:



$$S_1 = S_2 = S_4 = S_5 = S_6 = 0 \quad (2.7)$$

$$D_1 = D_2 = 0; \quad \frac{\partial D_3}{\partial z} = 0 \quad (2.8)$$

A partir de las relaciones piezoeléctricas y de estas condiciones de contorno tenemos:

$$T_3 = c_{33}^D S_3 - h_{33} D_3 \quad (2.9)$$

$$E_3 = -h_{33} S_3 + D_3 / \epsilon_{33}^S \quad (2.10)$$

Estas expresiones constituyen las ecuaciones piezoeléctricas lineales para cerámicas ferroeléctricas vibrando en el modo espesor.

El transductor usado para medir la velocidad del sonido en todos los sistemas de este trabajo es un PANAMETRICS V311 focalizado con una frecuencia nominal de 10 MHz. Pertenece a este grupo de cerámicas ferroeléctricas y presenta una configuración inicial como la expuesta, es decir, es un transductor multicapa, con un backing y una capa  $\lambda/4$ . No obstante, puesto que la técnica de medida es una técnica de pulsos que solapa dos ecos debidos a las sucesivas idas y venidas de la onda sonora entre el transductor y el reflector (el fundamento de la técnica será presentado en el siguiente apartado), la existencia de la capa  $\lambda/4$  parecía en un principio ser la responsable de que la forma del segundo eco no fuera exactamente igual que la del primero, invalidando en cierta forma su solapamiento. Con el objetivo de esclarecer el motivo de esta diferencia en la forma de ecos sucesivos, se sometió a los transductores a un estudio exhaustivo de su

comportamiento eléctrico en un banco de impedancias, tanto en aire como en agua. Se comprobó que, efectivamente, la onda sonora podría sufrir ciertas reflexiones espúreas en esta capa  $\lambda/4$ , provocando un eco espúreo desplazado en tiempo lógicamente con respecto al eco principal y que se acoplaba con el mismo. Este efecto se traducía en que, si bien el primer eco no se veía afectado, el segundo presentaba una forma que era la resultante de un acoplamiento de dos ecos distintos y, por tanto, distinta a la del primero. Se decidió prescindir de esta capa  $\lambda/4$ , conscientes de la pérdida de sensibilidad del transductor, pero ganando en la precisión a la hora de solapar ambos ecos. En la Figura 2.12 se muestra parte del estudio llevado a cabo con el transductor de medida en el banco de impedancia. Se observa cómo con la capa  $\lambda/4$ , la forma del primer y segundo eco no es exactamente la misma. Con las flechas se indica la señal espúrea presumiblemente debida a una reflexión de la onda sonora en esta capa de adaptación. Es fácilmente observable cómo dicha señal aparece a tiempos tales que se solapa en parte con el inicio del segundo eco provocando una distorsión del mismo. De hecho, se comprobó que al eliminar esta capa  $\lambda/4$ , no sólo se consiguió que el primer y segundo eco tuvieran exactamente la misma forma, sino que también se mejoró considerablemente la relación de amplitudes entre ambos, otro factor a tener en cuenta para un óptimo solapamiento de los ecos.

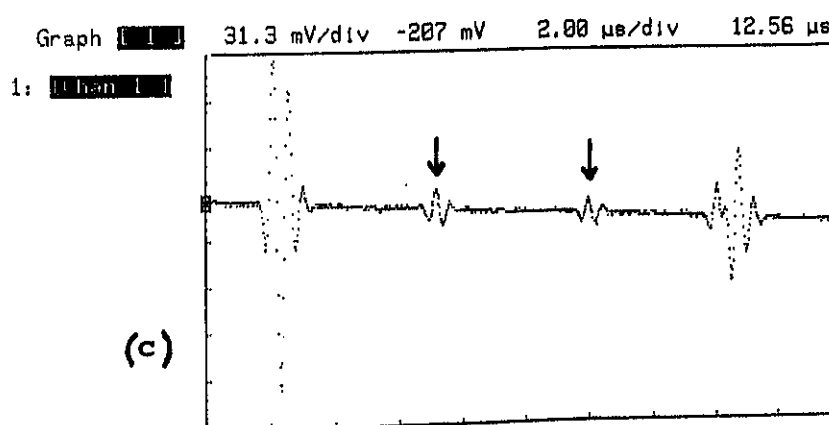
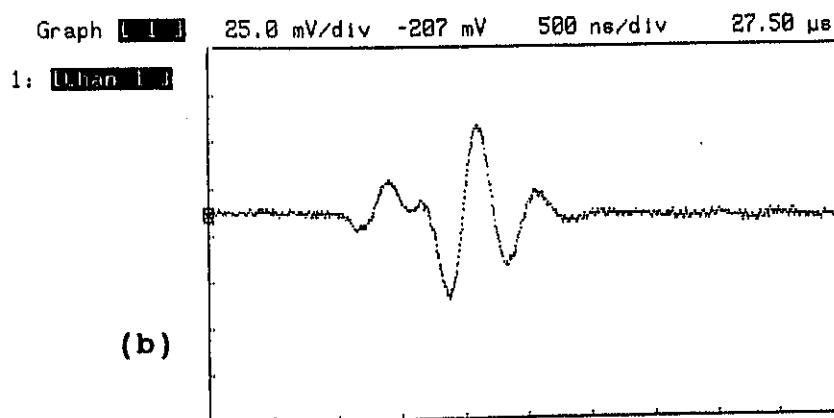
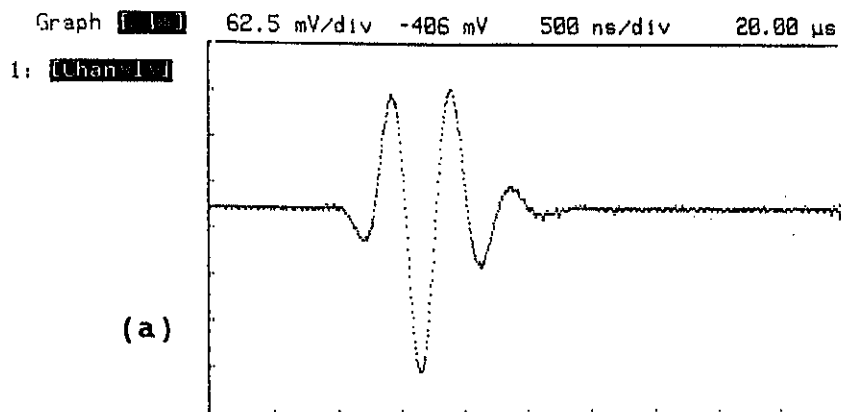


FIGURA 2.12.- Forma del primer (a) y segundo eco (b). En (c) se muestran ambos ecos junto con la reflexión espúrea (señalada con flechas) de la onda en la capa  $\lambda/4$ .

## II.1.2. MEDIDA DE LA VELOCIDAD DEL SONIDO. TECNICA DE PULSOS.

### II.1.2.1 FUNDAMENTO DE LA TECNICA. MONTAJE EXPERIMENTAL.

En este trabajo se ha puesto a punto una técnica ultrasónica (basada en la que describió Papadakis<sup>11,12</sup>), que se conoce como técnica de solapamiento pulso-eco (P.E.O : Pulse-Echo-Overlap Method) para la medida de la velocidad del sonido.

El fundamento de esta técnica es el siguiente. Consideremos, por ejemplo, un sistema en el que el tiempo entre dos señales repetitivas es  $t$ . Ambas señales se aplican al eje vertical de un osciloscopio, mientras que al eje horizontal se aplica una onda continua sinusoidal de frecuencia  $f$  y cuyo período  $1/f$  sea igual a  $t$ . Las dos señales aparecerán superpuestas en la pantalla de un osciloscopio. Es necesario, no obstante, que las señales estén sincronizadas (en fase) con la señal que alimenta el eje horizontal. De esta forma, como la frecuencia de la onda horizontal se puede medir con gran exactitud con un frecuencímetro de alta precisión, el tiempo  $t$  se obtiene de una forma muy precisa.

Esta técnica, en principio, ofrece dos posibilidades de trabajo:

- a) operar en el modo de ecos múltiples (multiple echoes mode).
- b) operar en el modo de through-transmission.

puediendo utilizar en cada caso:

- 1) pulsos de banda ancha (broadband pulses), o bien
- 2) pulsos de radiofrecuencia (rf bursts).

Estas cuatro posibilidades se presentan en la siguiente tabla:

	BROADBAND PULSES	RF-BURSTS
MULTIPLE ECHOES	CASO I	CASO II
THROUGH-TRANSMISSION	CASO III	CASO IV

Para la medida de la velocidad del sonido se ha trabajado en el modo de ecos múltiples con pulsos de banda ancha (CASO I). Como veremos en el siguiente apartado, la técnica de pulsos que mide la atenuación en función de la frecuencia trabaja en el modo de through-transmission con rf-burst (CASO IV). Por ello, en primer lugar vamos a explicar detalladamente el caso que nos ocupa y finalmente se describirá con brevedad el fundamento de las otras posibilidades.

El equipo necesario para llevar a cabo medidas de velocidad del sonido con la técnica anteriormente mencionada (CASO I) consiste en:

- 1) Intervalómetro: *Ultrasonic Time Intervalometer Pulsing Module 5053A.*
- 2) Generador C.W.: *HP 3335A Synthesizer Level Generator.*
- 3) Contador de frecuencia: *Tektronix DC 5010 Programmable Universal Counter Timer.*
- 4) Osciloscopio: *Tektronix 7854 Oscilloscope.*
- 5) Transductor de cerámica tipo PZT-5A: *Panametrics V-311 Transducer (frecuencia nominal 10 MHz).*
- 6) Bureta dosificadora automática: *Metrohm 655 Dosimat.*
- 7) Termómetro de cuarzo: *HP 2804A Quartz Thermometer.*
- 8) Criostato: *MGW Lauda RM6.*

- 9) Baño de agua termostatzado (diseño propio).
- 10) Controlador de temperatura: *Tronac PTC-41*.
- 11) Célula de medida (diseño propio).
- 12) Línea de vacío.

Todo el equipo electrónico es controlado por una computadora HP-85, vía interfase IEEE-488, excepto la bureta dosificadora que lo hace vía interfase GPIO.

Los aparatos de (1) a (5) están directamente implicados en la medida de la velocidad del sonido, mientras que los aparatos de (6) a (12) son responsables de otros cometidos, tales como adicionar segundo componente, mantener la temperatura constante en los distintos puntos del montaje, desgasificado de los componentes, medida de la temperatura, etc..

Seguidamente, todo este equipo junto con su funcionamiento se describirá con mayor detalle.

#### II.1.2.2 SISTEMA DE MEDIDA DE LA VELOCIDAD DEL SONIDO.

En la Figura 2.13 aparecen esquematizados los aparatos (1) a (5). El generador cw emite una onda continua de frecuencia  $f$  (Figura 2.14.a) igual a  $1/t$ , donde  $t$  es el tiempo entre los dos ecos de interés. Esta onda alimenta, por una parte, el eje X del osciloscopio y , por otra, el intervalómetro, que es básicamente un conjunto de pulsadores retardados. Un divisor de frecuencia a la entrada de la señal en el intervalómetro divide la frecuencia  $f$  de la onda inicial en un número entero de veces, que puede ser 100 ó 1000 accionable desde el exterior (Figura 2.14.b) y genera un estrecho pulso en fase

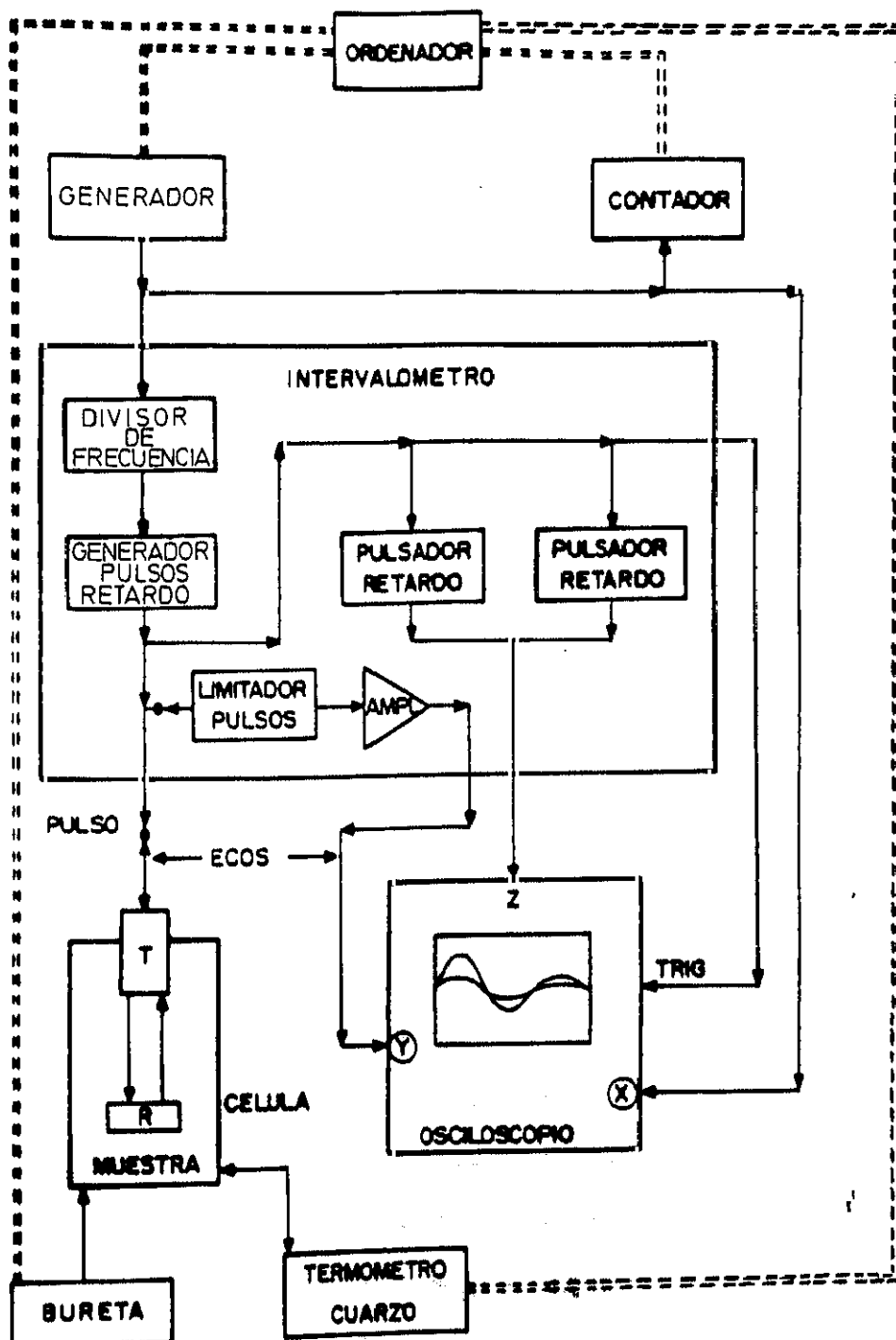


FIGURA 2.13.- Diagrama de la técnica de pulsos (método P.E.O.) para la medida de la velocidad del sonido.

con la onda continua cada 100 (ó 1000) ciclos de la misma, que activa el generador de pulsos retardados del intervalómetro. Este retardador desplaza el pulso inicial de alta energía con respecto a la fase del generador de onda continua. Tiene fundamentalmente tres misiones:

- a) excitar el transductor con este pulso de alta energía.
- b) disparar el osciloscopio.
- c) disparar dos retardadores de pulso del intervalómetro, variables en anchura  $\tau_1$  y tiempo de retardo, que son aplicados al eje Z con el fin de intensificar dos puntos (o regiones) en la pantalla del CRO (Figura 2.14.d).

Cuando el transductor cerámico es activado, emite, por efecto piezoeléctrico, una onda plana elástica que se propaga con su frecuencia fundamental de vibración (10 MHz), a través de la muestra objeto de estudio por sucesivas compresiones y rarefracciones de pequeños elementos de volumen. Esta onda llega al reflector, situado perfectamente paralelo al transductor y es reflejado por éste, volviendo de nuevo al emisor; el proceso continúa hasta que se amortiguan por completo. Pero cada vez que la onda de vuelta del reflector le llega al transductor, éste vuelve a vibrar generando un nuevo eco que sigue el mismo proceso anterior. En definitiva, se tiene un conjunto de ECOS MULTIPLES, que son amplificados después de haber pasado previamente por un limitador de pulsos cuya función es dejar pasar sólo aquellos cuya amplitud no sobrepase un umbral prefijado (aproximadamente de 1 voltio). Es decir, el limitador elimina del pulso inicial la energía superior a 1 Voltio de amplitud. Finalmente, los ecos amplificados alimentan el eje Y del osciloscopio (Figura 2.14.c). Estos ecos deben estar sincronizados con la fase de la onda continua inicial, para aparecer estacionarias en la



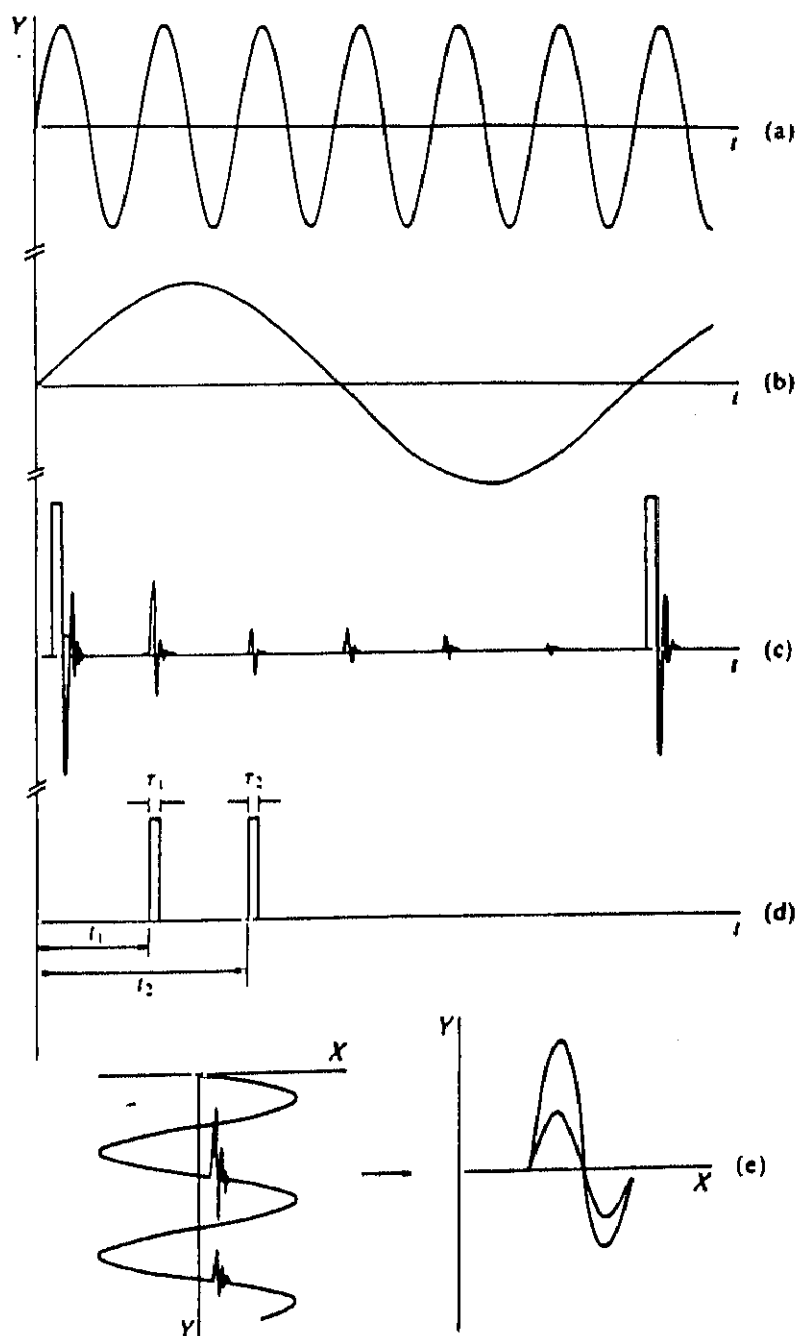


FIGURA 2.14.- Ilustración de las distintas etapas en la medida de la velocidad del sonido con la técnica esquematizada en la Figura 2.13.

pantalla.

Además, los ecos han de tener tiempo suficiente para amortiguarse por completo antes de que otro nuevo paquete de ecos sean generados. En otras palabras, la velocidad con que los ecos son generados ha de ser mucho menor que  $f$ . Ambos requisitos, sincronismo de fase y un intervalo de tiempo entre pulsos grande, se consiguen con el divisor de frecuencia. En definitiva, se tiene una onda continua alimentando el eje X del osciloscopio, trenes de ecos amortiguados aplicados al eje Y y dos marcas de mayor intensidad, variables en anchura y tiempo de retardo, sobre el eje Z.

Centrándonos en la Figura 2.14.c interesa conocer el tiempo que tarda la onda en ir del transductor al reflector y regresar. Es decir, el tiempo existente entre el primer y segundo eco (que son los más intensos). En principio, siempre que el osciloscopio disponga de dos bases de tiempo, una principal y otra retardo, se podría hacer directamente sobre la pantalla en el modo Y/t, conociendo el tiempo por unidad de cuadrícula de la pantalla. Sin embargo, la medida efectuada de esta forma no sería muy precisa (se cometería un error de unos  $0.2 \mu s$  en un total de unos  $30 \mu s$ ).

Otra posibilidad mucho mejor consiste en seleccionar con las dos marcas intensas del eje Z los dos ecos de interés ( $1^\circ$  y  $2^\circ$ ). Iluminando esos dos ecos y rebajando el brillo general del CRO podemos conseguir eliminar visualmente el resto de los ecos en la pantalla. Si ahora, en vez de trabajar en el modo Y/t lo hacemos en el modo YX estos dos ecos aparecerán en la pantalla del osciloscopio (Figura 2.14.e). Ajustando correctamente la frecuencia  $f$  de la onda inicial se consigue el perfecto solapamiento de ambos ecos pico a pico. En estas condiciones, la frecuencia  $f$ , leída por el contador de frecuencias, es

un múltiplo entero  $m$  de  $1/t$ .

Operativamente, como se explicará en un capítulo posterior, este número entero  $m$  se puede elegir. Si  $m$  es 1 hablamos de 1° solapamiento, si  $m$  es 2 hablaremos de 2° solapamiento, etc..

Conociendo de esta forma  $t$ , podremos obtener la velocidad del sonido en cualquier muestra líquida, siempre que haya sido previamente calibrada la distancia entre el transductor y el reflector. Este calibrado se lleva a cabo con agua bidestilada, desionizada y desgasificada, puesto que la velocidad del sonido en este caso y a 25°C es conocida<sup>13</sup> con gran precisión, 1496.74 m.s<sup>-1</sup>. Mediante simples expresiones tendremos:

$$u = \frac{d}{t} = d \times f \quad (2.11)$$

Conociendo la velocidad del sonido en el agua  $u_{H_2O}$  y la frecuencia  $f_{H_2O}$  tendremos:

$$d = \frac{u_{H_2O}}{f_{H_2O}} \quad (2.12)$$

Esta distancia  $d$  es en realidad la distancia entre los dos ecos elegidos, que se corresponde con el doble de la distancia transductor-reflector. Siempre que no se varíe el paralelaje de éstos,  $d$  se mantendrá constante y en estas condiciones, conociendo  $f_1$  para cualquier otra substancia o mezcla  $i$ , podremos obtener la velocidad del sonido en ese caso, puesto que, aplicando de nuevo la expresión (2.11) y sustituyendo el valor de  $d$  tendremos:

$$u_1 = \frac{d}{t_1} = d \times f_1 = \frac{u_{H_2O}}{f_{H_2O}} \times f_1 \quad (2.13)$$

Esta operación de calibrado se efectúa siempre que se vaya a medir cualquier sistema.

La técnica anteriormente descrita permite obtener medidas relativas de velocidad del sonido con una reproducibilidad de  $0.02 \text{ m.s}^{-1}$  y con una precisión mejor de  $0.1 \text{ m.s}^{-1}$ .

Actualmente, el conjunto de la técnica está semiautomatizada. El ordenador efectúa las siguientes operaciones:

- a) lee en el frecuencímetro la frecuencia de la onda emitida por el generador.
- b) lee la temperatura del termostato en el termómetro de cuarzo.
- c) controla la adición del segundo componente desde la bureta a la célula y todas las operaciones relativas a ella..
- d) modifica la frecuencia de la señal emitida por el generador - sintetizador.

Por último, se va a describir brevemente las diferencias existentes entre los CASOS I, II, III y IV (ver tabla página 145) dentro del Método P.E.O..

La diferencia fundamental entre trabajar en el caso I ó III con pulsos de banda ancha (BROADBAND PULSES) y hacerlo en el caso II ó IV con pulsos de radiofrecuencia (RF-BURST), bien en el modo de ecos múltiples o en el modo de through-transmission, radica en que en el primer caso se excita el transductor con un pulso cada determinado número de ciclos de la onda continua generada por el generador cw. La función de este pulso es provocar la vibración del transductor de

cuarzo que a su vez emitirá una onda de su frecuencia característica. Sin embargo, si en el montaje representado en el diagrama de la Figura 2.13 incluimos un generador de radiofrecuencia tal y como se muestra en la Figura 2.15, podremos excitar el transductor de una forma continua con frecuencias variables correspondientes a la frecuencia del generador. En este caso el pulso procedente del retardador de pulsos del intervalómetro (ver Figura 2.13) dispara este generador de radiofrecuencia. A continuación, el pulso rf generado pasa a través del circuito de un diodo limitador, o a través de un circuito puente antes de energizar el transductor.

Es decir, mientras que con los pulsos de banda ancha, cada determinado tiempo se excita el transductor, con rf-bursts se está haciendo de una forma continua y a una frecuencia seleccionada. Consecuentemente, las señales visualizadas en la pantalla del osciloscopio serán distintas, tal y como se muestra en la Figura 2.16.

La técnica utilizada para el caso concreto de broadband-pulses (CASO I) es altamente precisa. Como se ha dicho con anterioridad, dicha técnica opera a una frecuencia constante marcada por la frecuencia fundamental del transductor, mientras que trabajando con rf-burst (CASO II) podemos excitar no sólo la frecuencia fundamental, sino también alguno de sus armónicos.

Esta última variante de la técnica es necesaria cuando se requiere hacer estudios en función de la frecuencia, como es el caso de medidas de atenuación. No obstante, para la mayoría de los líquidos simples la velocidad del sonido es prácticamente independiente de la frecuencia y sólo se empiezan a observar variaciones en la velocidad a frecuencias mucho mayores.

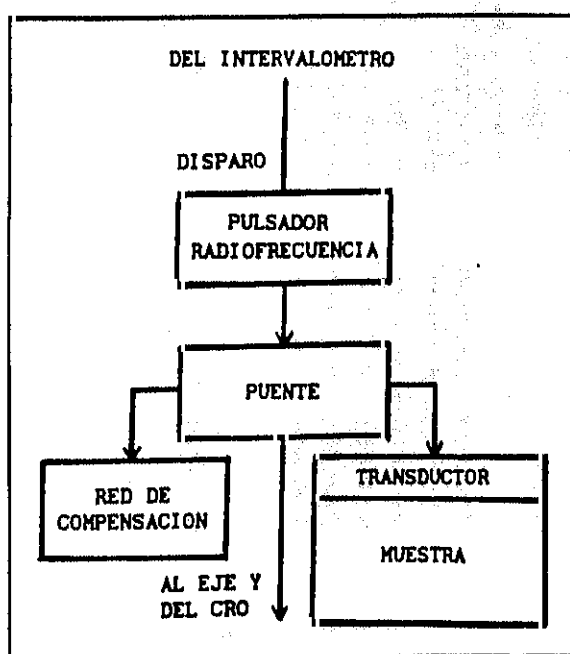
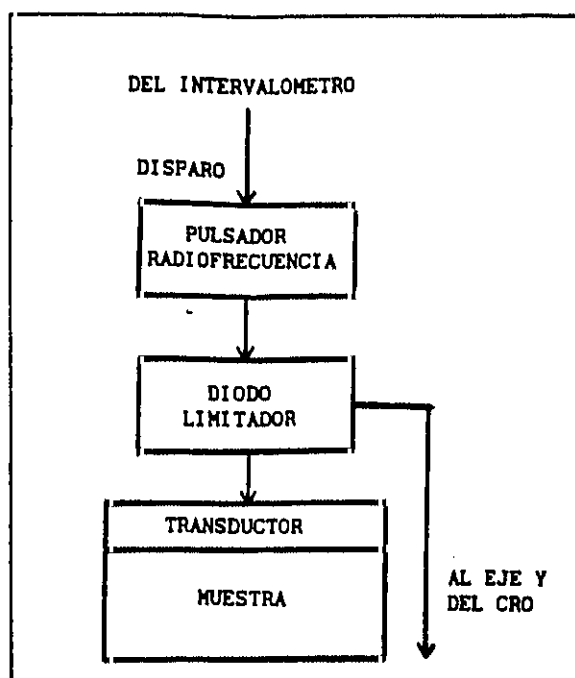


FIGURA 2.15.- Diagrama esquemático del equipo adicional necesario para los casos II y IV (pulsos de radiofrecuencia).

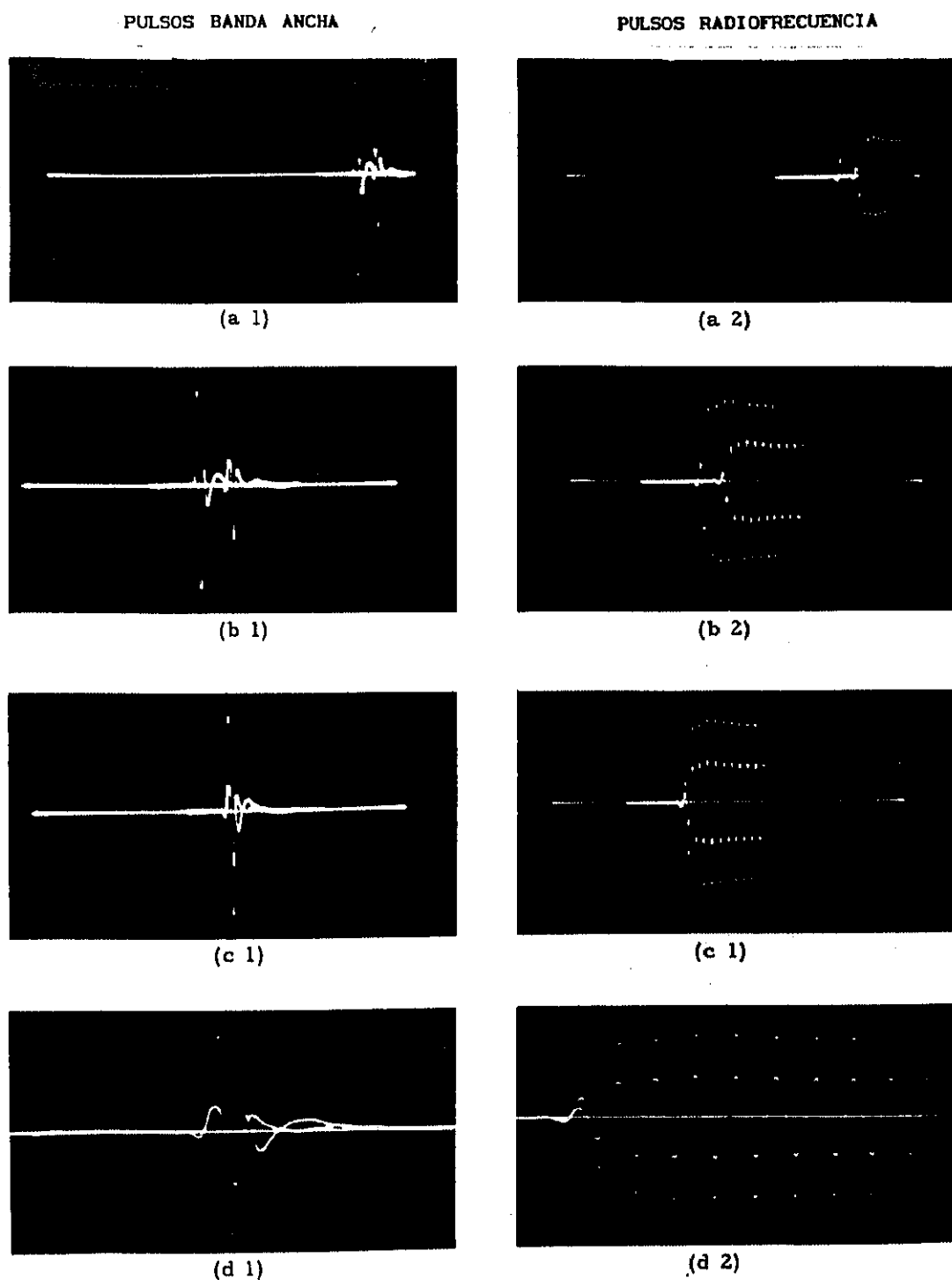


FIGURA 2.16.- (a) Ecos casi solapados después de seleccionar el modo XY en la pantalla del osciloscopio, (b) Ecos desplazados al centro de la pantalla con el mando CENTERING DELAY del intervalómetro, (c) Ecos solapados por ajuste de la frecuencia y (d) Ecos amplificados en anchura para un ajuste final.

Finalmente, la diferencia entre trabajar en el modo de ecos múltiples (CASOS I y III) y el modo de through-transmission (CASOS II y IV) radica en que en ecos múltiples se trabaja con un sólo transductor (que ejerce a su vez de emisor y receptor) para lo cuál se requiere la existencia de un reflector, mientras que en el modo de through mtransmission se utilizan dos transductores, uno funcionando como emisor y otro como receptor.

#### II.1.2.3 CELULA DE MEDIDA.

La célula ultrasónica de medida es similar a la utilizada por Benson y colaboradores<sup>14</sup>, con algunas mejoras.

En la Figura 2.17 se presenta un esquema de la misma. Toda la unidad está montada en un armazón metálico que puede ser sumergido en un baño de agua termostatzado. La célula fué diseñada para que admitiera sucesivas adiciones de un componente a un volumen conocido de otro componente. El cuerpo de la célula es un cilindro de vidrio Pyrex de precisión . En la parte inferior de la célula está situado el transductor que, montado sobre un soporte de acero inoxidable, se une a la célula por un sistema de o-rings que garantizan su hermeticidad. El reflector se mantiene paralelo y a una distancia  $d$  del transductor ajustable por tres patillas también de acero inoxidable. La parte superior de la célula se cierra mediante una pieza de teflón con un orificio donde se acopla la espiral de alimentación de la bureta dosificadora. El volumen interior máximo de la célula es aproximadamente de 80 cc, aunque para garantizar una agitación homogénea del sistema no se suele sobrepasar los 60 cc.

El transductor y el reflector están conectados por un armazón de



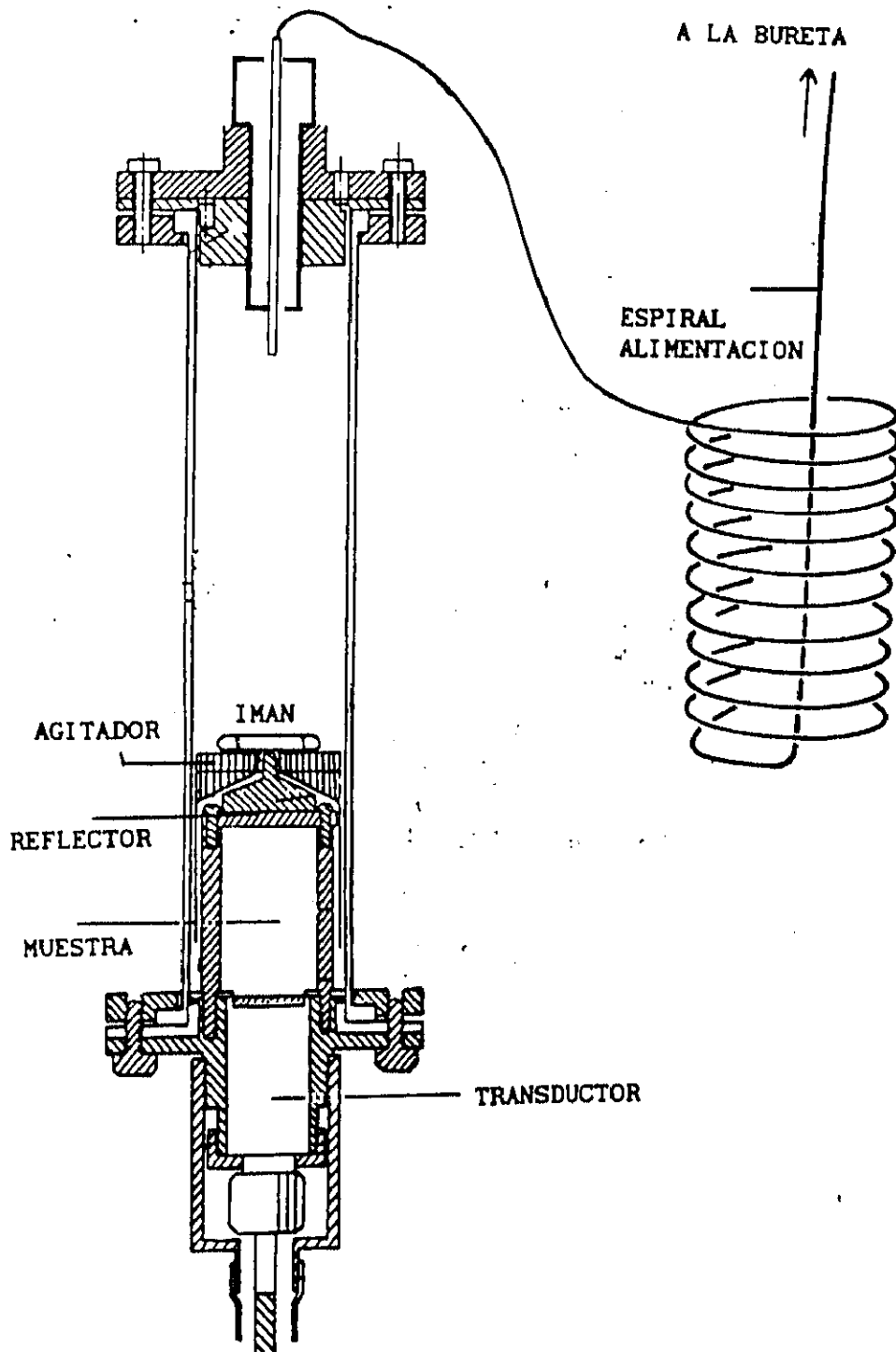


FIGURA 2.17.- Célula de medida de velocidad del sonido en líquidos.

acero inoxidable que, también sirve de soporte al agitador magnético. El paralelismo entre sus caras puede ser regulado por tres tornillos con sus correspondientes muelles también de acero inoxidable.

El agitador magnético es un pequeño imán acoplado a un soporte que tiene cuatro paletas con cuatro brazos estrechos de acero inoxidable. Se le hace girar desde el exterior con un imán más potente acoplado a un motor que gira en los dos sentidos, asegurando una rápida mezcla de los dos componentes.

#### II.1.2.4 BURETA DOSIFICADORA.

La bureta utilizada nos permite adicionar las cantidades deseadas del segundo componente a una masa conocida del primero con una precisión de  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^3$ . Las adiciones pueden llevarse a cabo de una forma manual o automáticamente, controlándolas en este caso con el ordenador HP-85. Se escogió esta última opción.

La bureta posee un erlenmeyer en el que se coloca el segundo componente previamente desgasificado. Este erlenmeyer está unido a un pistón en el que se introduce dicho líquido desgasificado para ser posteriormente añadido al primer componente a través de una espiral de un tubo muy fino de plástico. La función de esta espiral de alimentación es obligar al segundo componente a recorrer un largo camino antes de mezclarse con el primero en la célula; como está en el seno del baño termostático (se introduce en él, acoplado al armazón metálico que sustenta a la célula) se consigue que la temperatura de ambos componentes sea la misma. Con este mismo propósito, el pistón de la bureta va rodeado de una camisa por donde se recircula agua del

baño a la temperatura de medida, que en todos los sistemas de este trabajo ha sido 298.15 K.

Todo el conjunto está introducido en una "caja" de metacrilato en cuyo interior la temperatura se controla con un termostato de aire. Su funcionamiento se explica en el apartado siguiente.

#### II.1.2.5 SISTEMA DE CONTROL DE TEMPERATURA.

La velocidad del sonido varía sensiblemente con la temperatura y, dada la precisión de la técnica con que se obtiene  $u$ , es necesario un control muy riguroso de dicha temperatura en diversos puntos del montaje:

- a) célula de medida.
- b) bureta.
- c) laboratorio.

##### a. -CONTROL DE TEMPERATURA EN CELULA DE MEDIDA. BAÑO TERMOSTATICO.

La célula de medida, montada en su armazón metálico se introduce en un termostato de acero inoxidable recubierto exteriormente con corcho, diseñado por nosotros mismos.

La capacidad del termostato es de unos 60 litros y, en la parte delantera, tiene una ventana doble de vidrio con cámara de aire para poder ver la célula.

El sistema de agitación está situado en la parte posterior y en el fondo del baño termostático se encuentra una plancha cóncava perforada para aumentar la turbulencia.

La calefacción necesaria se aporta mediante tres resistencias de

calentamiento de 550 vatios. Una de ellas está conectada a un controlador de temperatura (TRONAC PTC-41) y las otras dos se utilizan como fondo continuo de calentamiento cuando es necesario.

El interior del baño se ilumina con un tubo de neón.

Dado que la temperatura de medida y la ambiental de la habitación es aproximadamente la misma, es necesario utilizar además un sistema de refrigeración, que en nuestro caso consiste en un criostato M&W LAUDA RM6. En él se pueden leer dos temperaturas:

- 1) la temperatura que tiene el agua del criostato en ese momento.
- 2) la temperatura que nosotros queremos que alcance.

Lo ideal es elegir gradiente pequeño de temperatura con respecto al baño. En general, puesto que la temperatura del laboratorio se mantiene constante y aproximadamente igual a la temperatura de medida, se escoge un gradiente tal que  $T_{\text{baño}} - T_{\text{criost}}$  aproximadamente de  $2.5^{\circ}\text{C}$ . De esta forma, se consigue controlar la temperatura del termostato con una precisión de  $\pm 1 \text{ mK}$ .

#### b. -CONTROL DE TEMPERATURA EN BURETA.

Para este cometido, se dispone de un termostato de aire, diseñado también por nosotros. Este termostato tiene como fuente de calor una bombilla de 60 vatios y como fuente de enfriamiento una espiral de cobre por donde circula agua. Un pequeño ventilador distribuye el aire en todo el recinto de metacrilato donde está introducida la bureta. La temperatura se controla con un termómetro de contacto. Se suele mantener aproximadamente a  $0.59^{\circ}\text{C}$  por encima de la temperatura de medida con el fin de evitar que, por diferencia con respecto a los  $25^{\circ}\text{C}$  del baño, caiga alguna gota de segundo componente, originando un error en todos los datos de concentración.

### C. -CONTROL DE TEMPERATURA EN EL LABORATORIO.

Por último, el aparato de aire acondicionado en su modalidad de frío o calor (según las condiciones ambientales), se encarga de controlar la temperatura de la habitación, manteniéndola constante y aproximadamente  $0.5^{\circ}\text{C}$  por encima de la  $T$  de medida.

#### II.1.2.6 PROCEDIMIENTO OPERATORIO

Cada vez que se mide un sistema, el primer paso imprescindible es calibrar la célula con agua bidestilada, desionizada y desgasificada, con el fin de determinar la distancia transductor-reflector.

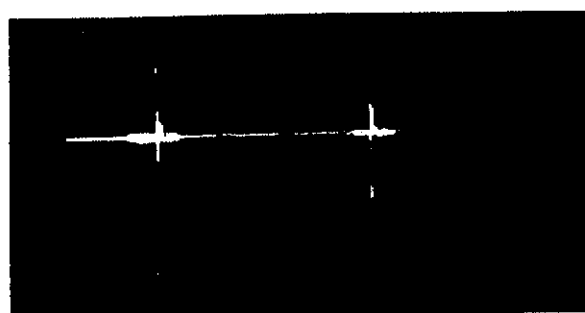
En las series de medidas en que la concentración total de ciclodextrina se ha mantenido constante, se prepara una disolución de ciclodextrina madre de la cual unos 20 cc (perfectamente pesados) se ponen en la célula de medida y con el resto se prepara una disolución de surfactante para la bureta. De este modo, se garantiza la constancia en la concentración total de ciclodextrina y las medidas se realizan en función de la concentración de surfactante. En el caso en que es ésta la concentración que se mantiene constante, el procedimiento es análogo, pero opuesto.

La primera medida de frecuencia  $f$  en cada sistema corresponde lógicamente a la disolución de la sustancia cuya concentración total se mantiene constante, puesto que no se ha añadido ninguna cantidad de segundo componente todavía. Procediendo tal y como se ha explicado anteriormente se seleccionan los dos primeros ecos. A continuación, se centran en la pantalla del osciloscopio (con el mando CENTERING

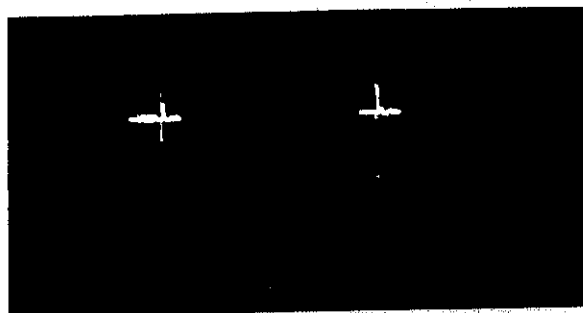
DELAY del intervalómetro), se elimina visualmente el resto (ver las Figuras 2.18 y 2.19), se amplifica su altura con el fin de que los picos sean más agudos y finalmente, variando manualmente la frecuencia en el generador, se consigue un solapamiento óptimo de ambos picos. Esta operación (la única que no se efectúa automáticamente) se repite un número de veces suficiente como para asegurarnos de la autenticidad de la medida.

Posteriormente, el programa de software está diseñado para que efectúe una media entre todas las frecuencias medidas y desprecie aquéllas que se desvíen de la media más de 1.5 Hz. De esta forma, tendremos una frecuencia media  $\bar{f}_1$  para ese solapamiento y un valor  $\bar{f}_1/1 = \bar{\nu}_1 = 1/t$  siendo  $t$  el tiempo que buscamos. Una vez efectuada la medida, se adiciona automáticamente con la bureta un volumen determinado de segundo componente, y se procede de la misma forma a la medida de la frecuencia.

Así, para cada sistema tendremos una serie de medidas de  $u$  en función de la concentración de ciclodextrina (o surfactante) para una determinada concentración constante de surfactante (o ciclodextrina) respectivamente.

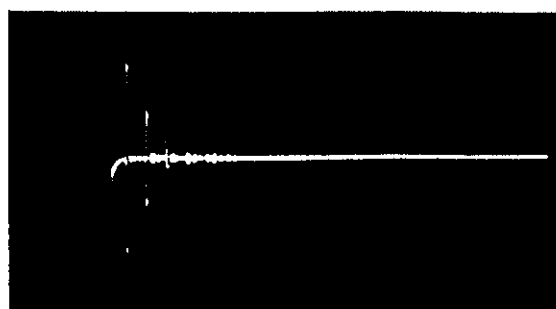


(a)

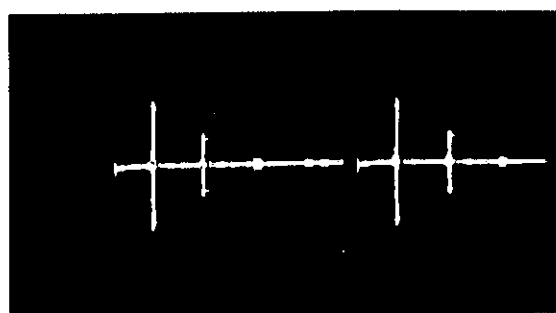


(b)

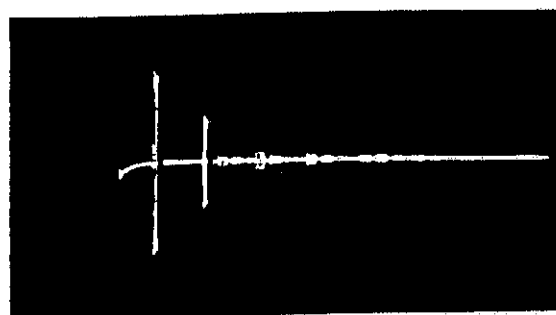
FIGURA 2.18.- Ecos intensificados con las marcas del eje z: (a) con la línea base iluminada, (b) con la línea base extinguida.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 2.19.- (a) Ecos atenuados antes del disparo del siguiente tren de ecos, (b) Ecos que no mueren lo suficientemente rápido porque el divisor de frecuencia divide la onda inicial sólo por 100 y (c) Efecto en (b) al dividir la onda por 1000 en vez de 100.



## II.1.3 MEDIDA DE LA RELAJACION ULTRASONICA

### II.1.3.1 INTRODUCCION

El rango experimental de frecuencias aptas para la propagación de ondas acústicas longitudinales se extiende desde 0.1 kHz hasta 100 GHz. Este intervalo puede ser dividido en tres zonas:

- a) Zona de bajas frecuencias: 0.1 kHz - 1 MHz.
- b) Zona de frecuencias medias: 1 MHz - 1GHz.
- c) Zona de altas frecuencias: 1 GHz - 100 GHz.

Cada una de estas regiones de frecuencia presenta sus problemas característicos, habiéndose desarrollado a lo largo de los años diversas técnicas experimentales con objeto de resolverlos<sup>15,16</sup>.

En la zona de bajas frecuencias los problemas surgen fundamentalmente debido a los bajos valores que puede alcanzar el coeficiente de absorción  $\alpha$  y a los efectos de difracción debidos a que las longitudes de onda de las fuentes emisoras y de las ondas propagadas son comparables en magnitud, siendo en estas condiciones la propagación de ondas planas extremadamente difícil. La mayoría de las técnicas que se emplean en este intervalo se basan en conseguir que la onda sonora se propague en una cavidad en condiciones de RESONANCIA, siendo la anchura de los picos y sus posiciones, función de la velocidad  $u$  de la onda.

La zona de frecuencias medias es la más accesible desde el punto de vista experimental y es donde la TECNICA DE PULSOS ha encontrado una extensa aplicación.

Finalmente, en la zona de altas frecuencias (zona de las microondas, 1 GHz - 100 GHz) surgen inconvenientes debidos fundamentalmente a EFECTOS DE TAMAÑO. La frecuencia fundamental de

resonancia de un transductor de cuarzo es inversamente proporcional a su espesor  $d$  ( $f_R = (2n-1)u/d$ ), donde  $u$  es la velocidad del sonido en el material piezoeléctrico y  $n = 1, 2, 3, \dots$  es el modo en el que se trabaja<sup>17</sup>. Por esta razón, cristales con frecuencias fundamentales superiores a 30 MHz son inaccesibles en cuarzo. Una posibilidad de trabajar en esta zona sería excitar cristales no en su frecuencia fundamental sino en un armónico impar muy alto<sup>18</sup>, es decir, trabajar con valores muy altos de  $n$ , aunque en estas condiciones, el acoplamiento entre cristal, línea de retardo y muestra se hace crítico.

En los últimos años y con el claro objetivo de subsanar estos inconvenientes, fundamentalmente experimentales, se han desarrollado técnicas para generar y propagar ondas hipersónicas (Brillouin Scattering)<sup>19-21</sup>.

En el presente trabajo se ha medido el coeficiente de absorción ultrasónica,  $\alpha$ , en un rango de frecuencias que va desde 0.2 MHz hasta 210 MHz haciendo uso de las siguientes técnicas experimentales:

- a) TECNICA DE RESONANCIA<sup>22,23</sup> (CELULA EGGERS): 0.2 MHz-10 MHz
- b) TECNICA DE PULSOS<sup>24-26</sup>: 10 MHz-210 MHz.

Ambas van a ser ampliamente descritas en los siguientes apartados.

### II.1.3.2. METODO DE RESONANCIA.

#### II.1.3.2.1. INTRODUCCION.

A la hora de abordar una gran variedad de estudios ultrasónicos y cinéticos, especialmente reacciones con tiempos de reacción inferiores a 1  $\mu$ s (cinéticas rápidas), es muy importante disponer de medidas precisas de  $\alpha$  para frecuencias por debajo de 10 MHz .

En nuestro caso concreto, para llevar a cabo un estudio cinético en medios micelares es imprescindible poder acceder a este rango de bajas frecuencias, ya que es bien conocido que la mayoría de las soluciones micelares presentan fenómenos de relajación ultrasónica entre 0.1 MHz y 10 MHz.

Técnicas como las de reverberación, interferométricas e incluso las conocidas técnicas de pulsos han sido usadas para medir la absorción ultrasónica por debajo de 10 MHz. Sin embargo, muestran grandes desventajas e inconvenientes, ya que requieren en general el uso de gran cantidad de muestra (100 ml o más, factor limitante en campos como el bioquímico) y de sofisticados diseños experimentales. Además surgen problemas a la hora de introducir correcciones debidas a los efectos de difracción.

En el año 1967, Eggers<sup>27</sup> desarrolló una nueva técnica basada, como veremos a continuación, en la propagación de una onda sonora en el interior de una cavidad cilíndrica en condiciones de resonancia. Esta técnica tenía la clara ventaja de requerir sólo pequeñas cantidades de líquido, solucionando muchos de los inconvenientes de los métodos utilizados hasta entonces. Esta célula inicial fue posteriormente mejorada por el mismo grupo de Eggers<sup>28,29</sup> y por otros autores<sup>30-33</sup>.

## II.1.3.2.2. FUNDAMENTO DEL METODO DE RESONANCIA.

En la Figura 2.20 se muestra un diagrama simplificado de la técnica de resonancia, que consiste, en esencia, en un generador u oscilador, una célula de resonancia y detectores (en nuestro caso voltímetros). La célula de resonancia es, en esencia, una columna de líquido entre dos transductores de cuarzo, uno emisor y otro receptor.

El oscilador genera una onda continua sinusoidal altamente estable que excita el transductor  $Q_1$ , el cual, por efecto piezoeléctrico inverso, transforma la señal eléctrica de un voltaje determinado en una onda sonora plana longitudinal que se propagará a través del líquido con una velocidad determinada y llegará al transductor  $Q_2$  donde será parcialmente reflejada y así sucesivamente hasta que se amortigüe por completo. Este segundo transductor  $Q_2$  está, a su vez, conectado a otro voltímetro y la señal eléctrica (nuevamente efecto piezoeléctrico directo) que detecta será el resultado de sumar todas las interferencias constructivas de las ondas que han atravesado la cavidad en ambos sentidos hasta que se han amortiguado por completo.

Si  $x$  es la distancia que separa a los dos transductores en la célula, la frecuencia fundamental de la cavidad, o lo que es lo mismo, la inversa del tiempo que una onda tarda en ir y volver al transductor  $Q_1$ , vendrá dada por  $f_L = u/2x$ .

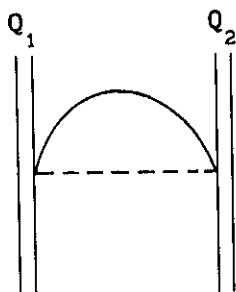
La condición de resonancia en la cavidad se alcanzará cuando la frecuencia de la onda estacionaria que se propaga a través de ella sea un múltiplo entero  $m$  de esta frecuencia fundamental de la cavidad:

$$f = m f_L \quad \text{donde } m = 1, 2, 3, \dots, m \quad (2.14)$$

Hablaremos de modo 1 cuando  $m=1$  y  $f=f_L$ , siendo en este caso la distancia  $x$  igual a  $\lambda/2$  donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la onda en cuestión, ya que, otra forma de enunciar la condición de resonancia sería decir que  $x$  ha de ser un múltiplo entero de semilongitudes de onda,

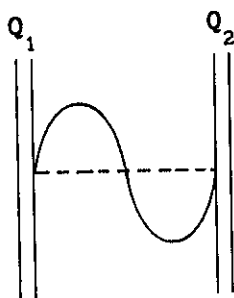
$$x = m \lambda/2 \quad \text{donde } m = 1, 2, 3, \dots, m \quad (2.15)$$

Gráficamente estaríamos en el caso:

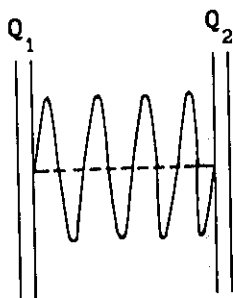


Análogamente, cuando  $m=2$  tendríamos:

$$f/f_L = 2 \quad \text{o bien} \quad x=\lambda, \text{ es decir}$$



Para valores de  $m$  muy altos tendremos:



Si tenemos en cuenta que hemos representado sólo una de las múltiples ondas que van y vienen, es fácil darse cuenta de lo crítico que puede llegar a ser el paralelismo de los transductores. A poco que  $Q_1$  y  $Q_2$  no estén perfectamente paralelos, las interferencias de las sucesivas ondas serían parcialmente destructivas y no se alcanzaría la óptima resonancia buscada. También es evidente que a medida que nos vamos a modos más altos, los efectos de difracción y distorsión aumentan considerablemente.

Consecuentemente, el objetivo es ir variando la frecuencia de tal forma que cuando se verifique que  $f = mf_L$ , alcanzaremos la resonancia y el voltímetro acoplado al transductor  $Q_2$  detectará un máximo en el voltaje debido a ese pico de resonancia. Tendremos, por tanto,  $m$  picos de resonancia centrados en sus correspondientes frecuencias de resonancia y con una anchura de banda  $\Delta f_n$  determinada (ver Figura 2.21). Finalmente, todos estos picos pueden ser visualizados en un osciloscopio o, como en nuestro caso, almacenados y digitalizados en un ordenador con un programa adecuado.

Asumiendo, 1) que la reflexión de las ondas en los transductores es ideal (factor de reflexión  $|r|=1$ ), incluyendo las pérdidas por reflexión en el término correspondiente a la atenuación del líquido y, 2) propagación de una onda plana longitudinal en una sólo dirección, asegurado por la configuración del resonador, con unos transductores de diametro mucho mayor que la longitud de onda de la onda sonora, el voltaje de salida en  $Q_2$  cuando la frecuencia está próxima a una frecuencia de resonancia  $f_n$  viene dado por la expresión<sup>23</sup>:

$$V_n^{\text{out}} = V_n^{\text{max}} \left( 1 + \frac{\text{sen}^2 [n\pi(f/f_L)]}{\text{sh}^2(\alpha x)} \right)^{-1/2} \quad (2.16)$$

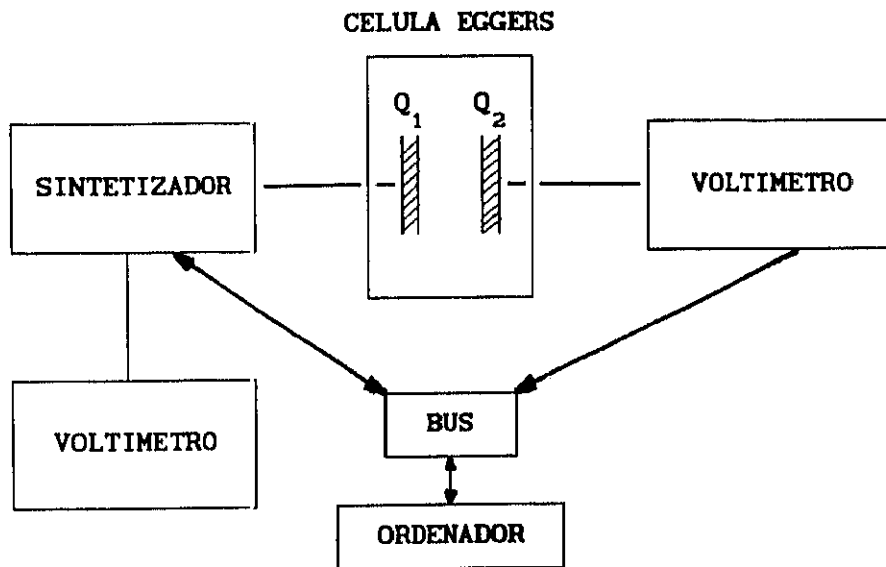


FIGURA 2.20.- Diagrama esquemático de la técnica Eggers para la medida de la absorción ultrasónica en líquidos.

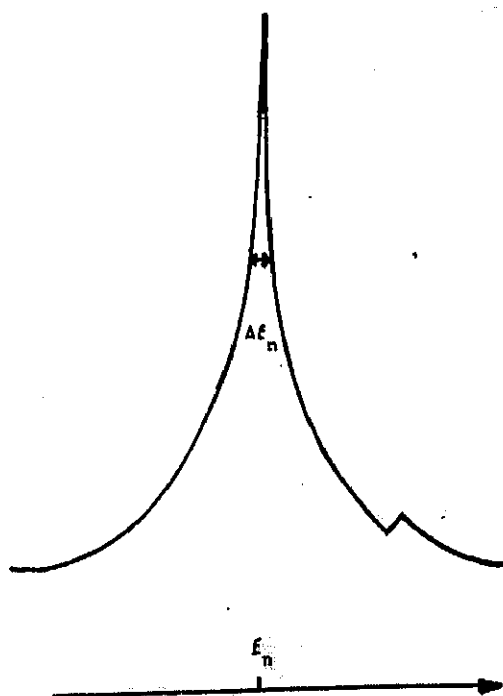


FIGURA 2.21.- Forma ideal de un pico de resonancia. Se define  $\Delta f_n$  ó HPBW (half-power-bandwidth) como la anchura del pico a una altura tal que se corresponda con el 70.7% de la altura del pico a la frecuencia de resonancia,  $f_n$ .

donde  $x$  es la distancia entre transductores y  $V_n^{\max}$ , que es el voltaje máximo de salida para un pico concreto, es proporcional al voltaje de excitación y, en general, función de las propiedades características del transductor y de la impedancia acústica del líquido ( $Z_L = \rho_L u_L$ ,  $\rho_L$  es la densidad y  $u_L$  la velocidad del sonido en el líquido).

Para valores de atenuación pequeños,  $\alpha x \ll 1$ , la expresión anterior puede ser linealizada. Los senos y senos hiperbólicos pueden aproximarse a sus argumentos, dando lugar a la conocida relación<sup>23</sup> entre la anchura de la banda medida a la altura media (HPB en lo sucesivo)  $\Delta f_n$  de cada pico máximo y la frecuencia del pico  $f_n$ ,

$$\frac{\alpha \lambda}{\pi} = \frac{\Delta f_n}{f} = \frac{1}{Q} \quad (2.17)$$

donde  $Q$  es el factor de calidad de un RESONADOR IDEAL que sólo contempla la atenuación debida al líquido.

Sin embargo, en un RESONADOR REAL la pérdida de energía de la onda sonora se debe no sólo a la atenuación en el líquido sino a contribuciones adicionales varias, tales como divergencia de haces, scattering, efectos de fricción, reflexión imperfecta en las superficies de los transductores, pérdidas debidas al montaje y acoplamiento de los transductores, etc. El factor  $Q$  de este resonador real,  $Q_{\text{REAL}}$ , será inversamente proporcional al total de las pérdidas de energía de la onda sonora en el sistema.

Si asumimos que todas estas pérdidas son aditivas, tendremos que:

$$\frac{1}{Q_{\text{REAL}}} = \frac{1}{Q_{\text{LIQ}}} + \frac{1}{Q_M} \quad (2.18)$$

donde  $Q_{\text{LIQ}}$  es el factor  $Q$  debido a la absorción del sonido en el



líquido y  $Q_M$  el que engloba todas las pérdidas de energía adicionales mencionadas anteriormente.

El término  $1/Q_M$  puede ser eliminado si efectuamos medidas relativas con respecto a una sustancia de referencia medida en la misma célula y a las mismas frecuencias. Este líquido de referencia debe tener similar velocidad del sonido que el líquido problema y una absorción pequeña y conocida para asegurar una misma propagación de la onda en la cavidad para ambos casos.

La absorción de exceso por longitud de onda  $(\alpha\lambda)_{ex}$  en el líquido vendrá dada por:

$$(\alpha\lambda)_{ex} = \frac{\pi (\Delta f_s - \Delta f_r)}{f_n} \quad (2.19)$$

donde  $\Delta f_s$  y  $\Delta f_r$  son los correspondientes valores de HPB para el n-ésimo pico de resonancia en la muestra y en la referencia respectivamente.

Puesto que  $\alpha\lambda = \alpha u/f$ ,

$$\left( \frac{\alpha}{f^2} \right)_s = \frac{\pi (\Delta f_s - \Delta f_r)}{u f_n^2} + \left( \frac{\alpha}{f^2} \right)_r \quad (2.20)$$

Es importante tener en cuenta que esta relación es válida si y sólo si los picos de resonancia están perfectamente separados, es decir,  $\Delta f \ll f_{n+1} - f_n$ .

Algunos autores<sup>34</sup> han propuesto medir la absorción de forma absoluta. De la expresión 2.17,

$$\frac{\Delta f_n}{f_n} = \frac{\alpha \lambda}{\pi} = \frac{\alpha}{\pi} \frac{u}{f} \quad (2.21)$$

$$\Delta f_n = \left( \frac{\alpha}{f^2} \right) \frac{u}{\pi} f_n^2 \quad (2.22)$$

Para un líquido que no muestre fenómenos de relajación ultrasónica,

$$\Delta f_n = \text{cte } f_n^2 \quad (2.23)$$

puesto que  $\left( \frac{\alpha}{f^2} \right)$  es una constante y  $u/\pi$  también.

Una representación gráfica de  $\log \Delta f_n$  vs  $\log f_n$  nos daría una recta de pendiente 2. Las desviaciones de la linealidad representan las pérdidas mecánicas del resonador. Si las HPB obtenidas caen directamente en la línea recta se podrían efectuar medidas absolutas de absorción, aunque tendríamos el inconveniente de disponer de un rango muy limitado de frecuencias.

#### II.1.3.2.3. MONTAJE EXPERIMENTAL.

El diagrama del montaje experimental aparece esquematizado en la Figura 2.20.

Consiste en:

- 1) Dos voltímetros *Fluke 8922A True RMS*.
- 2) Un traductor de señal analógica-digital, *Fluke 1120 A IEEE-488 Translator*.
- 3) Un generador *Synthesizer/Function Generator HP 3325 A*

- 4) Célula Eggers.
- 5) Transductores de Cuarzo *Valpey-Fisher* (*Overtone Polished X-Cut Transducers*) 5 MHz.
- 5) Ordenador *AT&T 6300 PC* equipado con una interfase *AST Research IEEE-488 GPIB*.
- 6) Baño termostático para control de temperatura.

#### II.1.3.2.4. CELULA EGGERS.

La célula de medida utilizada en este trabajo es una modificación de la inicial propuesta y puesta a punto por Eggers<sup>23</sup> y ha sido diseñada por Kato y colaboradores<sup>33</sup>. En la Figura 2.22 se muestra un esquema de la misma. Sus dimensiones son 8 cm de ancho, 10 cm de largo y 12 cm de altura. La distancia entre cristales es de 0.75 cm y el volumen de líquido en el interior de 5 cm<sup>3</sup>.

La modificación esencial con respecto a las células usadas anteriormente consiste en usar un par de transductores de cuarzo con corte-X y pulidos hasta grado óptico, con diámetros mucho mayores que la longitud de onda de la onda sonora que generan.

Dos son los puntos esenciales para el buen funcionamiento de la cavidad de resonancia:

- a) Perfecto paralelismo entre cristales.
- b) Reducción máxima de las pérdidas mecánicas.

Las mejoras introducidas por Kato y col. en la célula fueron:

- Con respecto a la célula:

1) Para separar la frecuencia de resonancia de la cavidad con respecto a la correspondiente al sistema completo, se trabajó con una célula de acero inoxidable lo suficientemente pesada (5 kg).

2) Cada transductor se sujeta sólo en la parte trasera para minimizar la carga mecánica de su superficie. De esta forma, el transductor vibra mejor en el modo espesor.

3) Para el llenado de la célula se diseñaron dos orificios con sendos tubos de acero inoxidable también con el fin de reducir al máximo la perturbación de la condición de resonancia.

4) La célula está sellada con silicona ya que las pérdidas mecánicas del resonador dependen enormemente de la humedad de la cámara adosada a los transductores.

- Con respecto a los transductores:

1) En el rango de frecuencias por debajo de 2 MHz, los efectos de difracción del sonido contribuyen en más alto grado a las pérdidas mecánicas. Este problema fué subsanado trabajando con transductores de cuarzo de diámetro grande (3 cm)

2) Con objeto de garantizar un factor Q alto para los transductores, sus frecuencias fundamentales fueron finamente ajustadas a 5 MHz y sus superficies perfectamente pulidas, hasta grado óptico (Valpey-Fischer Co. Inc. USA).

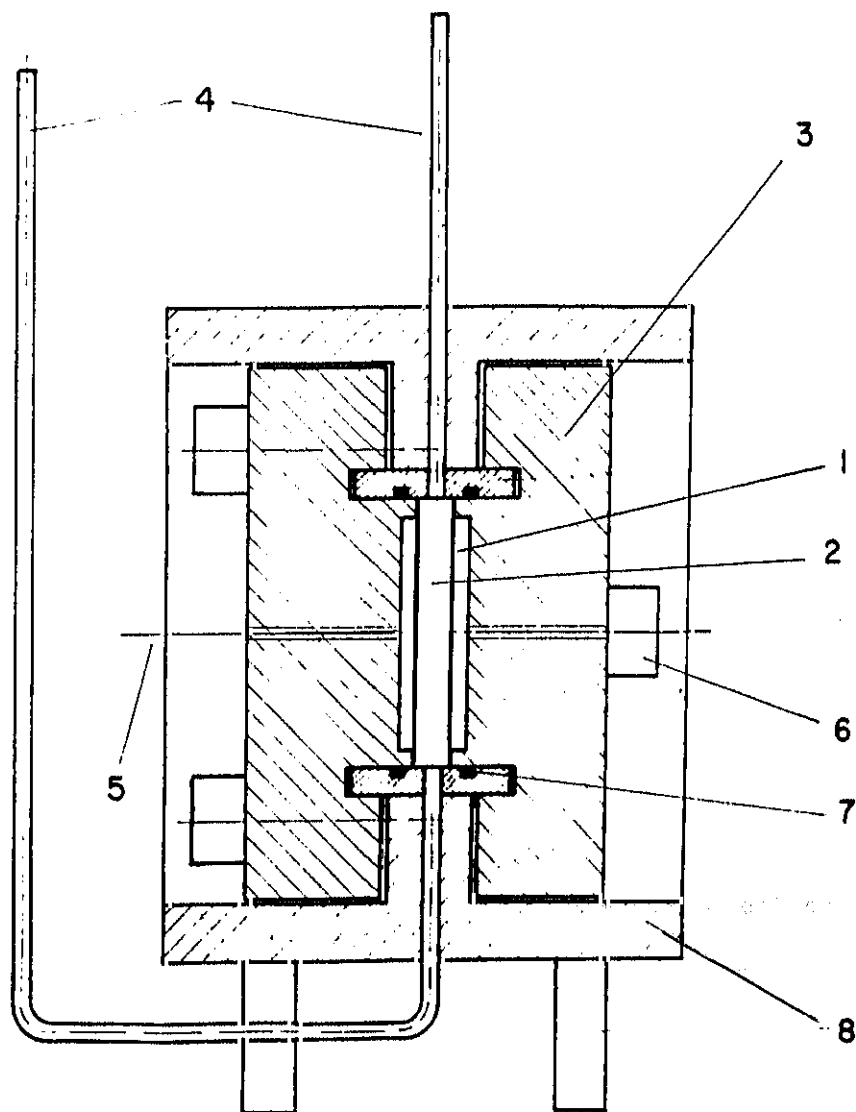


FIGURA 2.22.- Esquema célula Eggers: (1) transductores de cuarzo, (2) cavidad resonante, (3) soporte de los transductores, (4) orificios de entrada-salida de muestra, (5) conexión eléctrica, (6) tornillos de ajuste de paralelismo, (7) o-rings y (8) soporte célula.

## II.1.3.2.5. CONTROL DE TEMPERATURA.

Otro factor tremendamente crítico es la T. El desplazamiento de la frecuencia de resonancia de un pico,  $\delta f$ , debido a una variación de T vendría dado por:

$$\delta f = \frac{1}{\lambda} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right) \delta T \quad (2.24)$$

Para una  $\lambda \approx 10^{-3} \text{ m}$ ,  $(\partial c / \partial T) \approx 4 \text{ ms}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , por lo que una variación de  $10^{-3} \text{ K}$  en T originaría una  $\delta f \approx 4 \text{ Hz}$ . En la práctica, la célula se introduce en un baño termostático donde la estabilidad de la temperatura está garantizada en  $\pm 0.003^\circ \text{C}$ .

## II.1.3.2.6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El primer paso consiste en la determinación del espaciado de la cavidad resonante, o dicho de otro modo, el calibrado de la célula de medida.

Este calibrado se basa esencialmente en determinar el valor de la frecuencia de resonancia de la cavidad  $f_L$  (correspondiente a  $m=1$ ) para una sustancia cuya velocidad del sonido se conozca con precisión, como el  $\text{H}_2\text{O}$ .

Conocidos los valores de  $f_L$  y  $u_{\text{H}_2\text{O}}$ , el espaciado de la cavidad,  $x$ , queda definido como  $u_{\text{H}_2\text{O}} / 2f_L$ . A partir de este valor de  $x$  se puede conocer la  $u$  de cualquier sustancia sin más que medir la frecuencia  $f_L$  correspondiente.

No obstante, en la mayoría de las ocasiones, este calibrado se efectúa el primer día de medida. Como la velocidad del sonido se necesita como variable para inicializar el programa que controla el proceso de medida, se mide directamente con el *MAPCO Nunsonic Model 6080*. Se trata de un aparato que da lecturas directas de velocidad del sonido por el método del "sing-around" con una precisión no superior a  $\pm 1 \text{ m.s}^{-1}$ . Consiste básicamente en un sistema transductor-reflector situados a distancia fija y acoplados a un contador interno de frecuencia. El armazón completo se introduce en una célula donde se coloca la muestra cuya  $u$  se pretende medir. Esta célula está revestida con una camisa de recirculación recorrida por agua de un baño termostático a la  $T$  de medida.

La célula de medida, previamente calibrada, llena con el líquido problema y termostatizada, es conectada a los voltímetros de entrada y salida, cada uno de los cuales está conectado a sendos transductores  $Q_1$  y  $Q_2$  de la célula.

El sintetizador genera una señal de 10 V p-p con una estabilidad de  $\pm 0.001 \text{ Hz}$ . Esta señal excita el transductor  $Q_1$  que, por efecto piezoeléctrico, genera a su vez una onda estacionaria. La onda atraviesa sucesivas veces la cavidad al reflejarse en el transductor  $Q_2$  y cuando se alcanza la condición de resonancia el voltaje recogido en el voltímetro de salida es máximo. El bus translator se encarga de traducir esta señal analógica en digital para que todos los datos sean almacenados en el ordenador.

Conocidos los valores de  $u$  para la muestra, la frecuencia fundamental de los transductores (5 MHz) y la HPB inicial, el programa se encarga de localizar y digitalizar cada pico de resonancia, suministrando información a cerca de los valores de  $V_{\max}$ , frecuencia

de resonancia y  $\Delta f_r$ . A continuación, localiza el siguiente pico, repitiendo nuevamente el proceso. El sondeo de picos se lleva a cabo en un intervalo de frecuencia comprendido entre 0.6 MHz y 8 MHz aproximadamente, con un paréntesis en 5 MHz.

Para cada pico de resonancia, el programa también dibuja los puntos experimentales correspondientes a la digitalización del pico y la curva teórica correspondiente a la expresión 2.16. Se trata, pues, de una valiosa información a la hora de decidir si la condición de resonancia se está alcanzando correctamente.

En la Figura 2.23 se muestra un patrón general de los picos de resonancia encontrados cuando no sólo se excita la frecuencia fundamental del transductor sino también sus armónicos impares.

La gran amplitud de los picos centrados en 5 MHz, 15 MHz (y sucesivos armónicos) se deben a la resonancia del cristal propiamente dicho, mientras que los picos satélites se corresponden con los picos de resonancia buscados, debidos a la resonancia de la cavidad como unidad global. Esta es la razón por la que cuando barremos en frecuencia nos saltamos la zona de 5 MHz en aproximadamente 2 MHz, es decir, se estudia primero el intervalo 0.5 - 4.5 MHz y en segundo lugar 6.5 - 8 MHz. Estos valores quedan como variables iniciales en el programa porque pueden ser modificados según los sistemas a estudiar.

Una vez finalizadas las medidas con la muestra es necesario repetir el proceso con la sustancia de referencia para conocer también  $\Delta f_r$  y obtener el valor de  $\alpha/f^2$ , aplicando la expresión 2.20, para cada frecuencia de resonancia. En nuestro caso, la sustancia de referencia son disoluciones de  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  de concentración tal, que la  $\alpha$  correspondiente se aproxime lo más posible a la de la muestra y la absorción correspondiente sea mínima y conocida<sup>35</sup>.



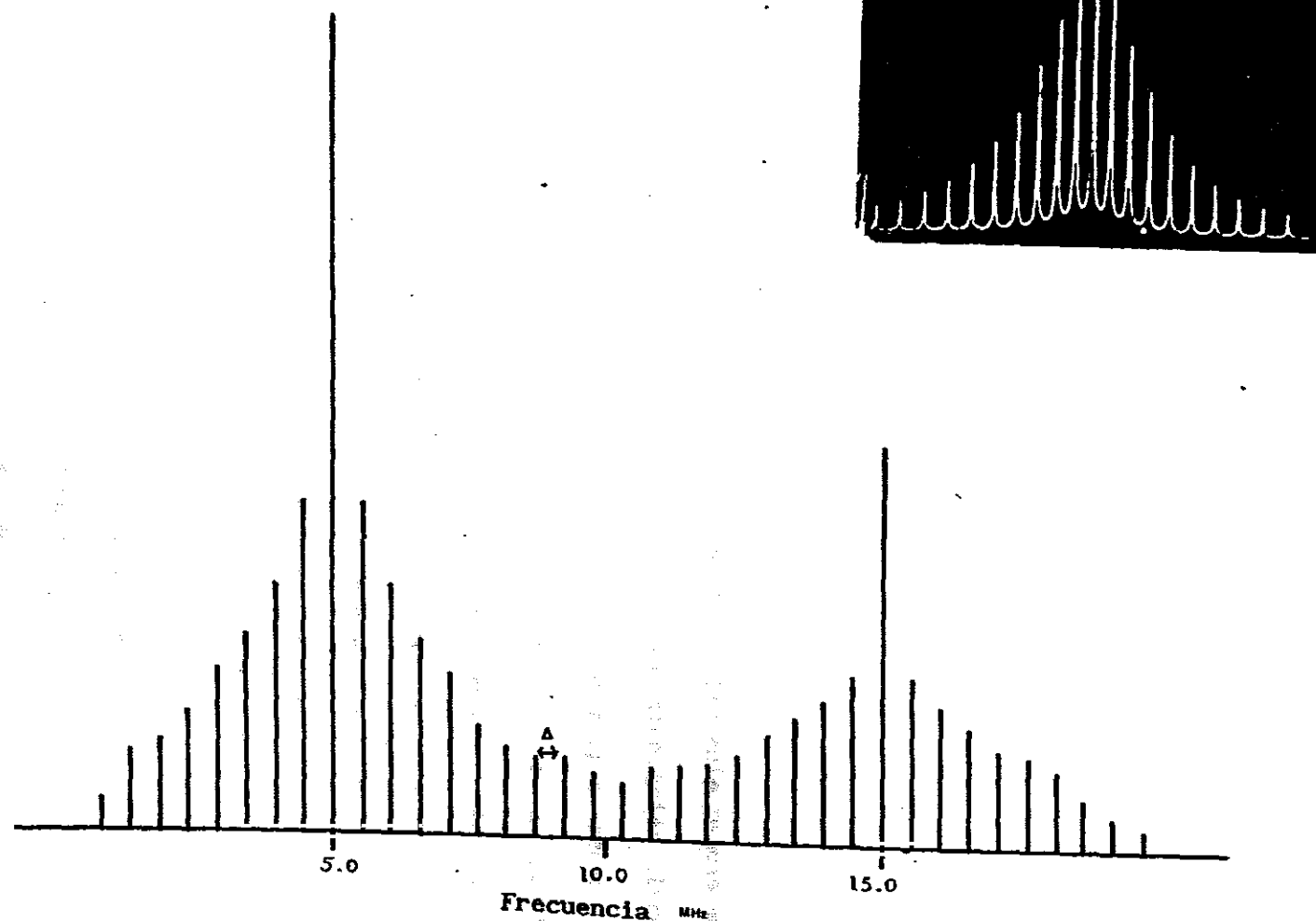


FIGURA 2.23.- Patrón típico de una curva de resonancia mostrando los picos de resonancia del cristal centrados en su frecuencia fundamental y en sus armónicos impares, así como las resonancias de la cavidad.

Por último hay que hacer hincapié en los factores críticos para una buena ejecución de medidas:

- paralelismo de transductores.
- buen control de la temperatura.
- limpieza escrupulosa de los cristales.
- evitar la aparición de burbujas de aire en la cavidad.

Bajo estas condiciones de trabajo, el error en la medida de la absorción se ha estimado en torno a 6%.

### II.1.3.3 TECNICA DE PULSOS

#### II.1.3.3.1. INTRODUCCION.

Las técnicas de pulsos son las más ampliamente usadas en el rango de los MHz para medir tanto velocidad como atenuación ultrasónica en sólidos, líquidos y gases<sup>26,36,37</sup>. El principio general de esta técnica es excitar un cristal piezoeléctrico a su frecuencia fundamental o uno de sus armónicos impares con un pulso de radiofrecuencia rf de alto voltaje. La oscilación mecánica resultante pasa a lo largo de una línea de retardo, se propaga a través del líquido problema y es detectado por un transductor que actúa de receptor, habiendo pasado previamente y de nuevo por otra línea de retardo.

En el apartado anterior se explicó detalladamente esta Técnica de Pulsos en su variedad de Solapamiento Pulso-Eco para medir velocidad del sonido. Existen diferencias básicas entre esta técnica y la que

mide absorción:

a) mientras que en la técnica de solapamiento pulso-eco se mide la velocidad del sonido a frecuencia fija, en la de absorción se realiza en función de la frecuencia, lo que permite estudiar procesos de relajación ultrasónica.

b) los transductores usados en cada técnica son distintos y, consecuentemente, también difiere la forma en que éstos son excitados.

En la técnica de pulsos que mide velocidad del sonido trabajamos con transductores cerámicos tipo PZT, multicapa, de banda ancha y vibrando en modo espesor, que se excitan con un voltaje alto, por lo que vibran libremente a su frecuencia fundamental. La onda sonora generada se propaga en el medio con esta frecuencia (modo broadband-pulse).

En la técnica de pulsos que mide absorción, los transductores son de cuarzo, con una línea de retardo también de cuarzo. Son excitados con una señal de radiofrecuencia de alto voltaje que los hace vibrar a una frecuencia determinada, siendo ésta la fundamental del piezoeléctrico o cualquiera de sus armónicos impares (modo rf-burst). Es decir, obligamos a los transductores a vibrar a una frecuencia determinada.

c) para medir la velocidad del sonido solapamos los picos de mayor amplitud correspondientes al primer y segundo eco de la onda sonora en el modo XY del osciloscopio y obtenemos la frecuencia de dicho solapamiento (P.E.O. Method). En el caso de la absorción, en el modo Yt del osciloscopio ajustamos el paralelismo de los transductores y el pulso de excitación hasta que la amplitud de todos los ecos muestran un decaimiento exponencial con el tiempo. El coeficiente  $\alpha$  se obtiene variando la distancia entre transductores y midiendo la

atenuación resultante en la intensidad del primer eco.

d) por último, si bien en el caso de la velocidad un mismo transductor actúa de emisor y receptor, en este caso trabajamos con dos transductores de cuarzo (modo through transmission), uno de emisor y el otro de receptor. La distancia entre ellos se puede variar gracias a un tornillo micrométrico. No hay que olvidar que vamos a medir cómo se atenúa la intensidad de la onda sonora con la distancia y en función de la frecuencia. En la técnica de velocidad, la distancia entre transductor y reflector permanece fija.

## II.1.3.3.2. MONTAJE EXPERIMENTAL.

En la Figura 2.24 se muestra un diagrama de la técnica. Los aparatos utilizados fueron:

- 1) MATEC Model 6000 Pulse Generator & Receiver.
- 2) MATEC 756 RF-Plug-In (90-300 MHz).
- 3) MATEC 760-V RF-Plug-In (10-90 MHz).
- 4) MATEC Model 1235B Pulse Amplitude Monitor.
- 5) MATEC Decade Dividers & Dual Delay Model 122 A.
- 6) Tektronix Oscilloscope Model 485.
- 7) HP 651 B Test Oscillator.
- 8) 2 Transductores de Cuarzo X-Cut Matched con Línea de Retardo (buffer) de 5 MHz.
- 9) 2 Transductores de Cuarzo X-Cut Matched con Línea de Retardo (buffer) de 10 MHz.
- 10) Célula de Pulsos 5 MHz.
- 11) Célula de Pulsos 10 MHz.

Mediante las unidades 756 RF y 760-V RF acoplados en el generador de pulsos, se puede barrer un amplio rango de frecuencias, concretamente desde 10 MHz hasta 210 MHz, aunque los límites reales los determinan en muchos casos los sistemas que se estén estudiando en función de la mayor o menor absorción que presenten.

La frecuencia, anchura y amplitud del pulso generado es seleccionado con los mandos de estas unidades. Cuando éste activa un modo determinado de vibración del cristal, se genera una onda sonora de esta frecuencia, que atraviesa el medio y es detectada por el otro transductor. La absorción o atenuación de la onda se obtiene midiendo

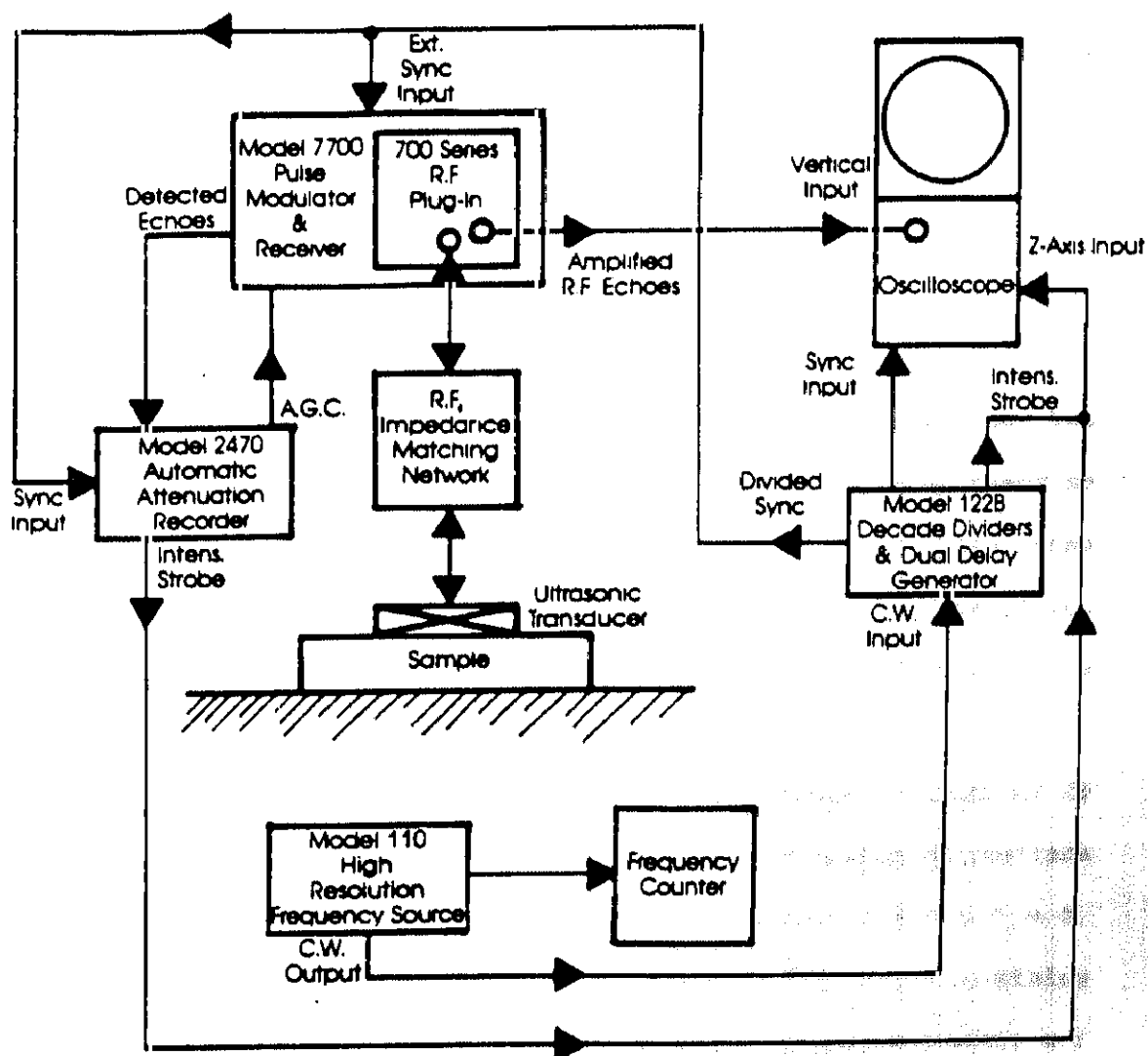


FIGURA 2.24.- Diagrama esquemático de la técnica de pulsos para la medida de la absorción ultrasónica en líquidos.

cómo varía la amplitud del primer eco con la distancia entre los transductores. El coeficiente  $\alpha$  se mide en la escala de dB del aparato (4), que se encarga de hacer una comparación logarítmica entre la amplitud de este eco y el voltaje DC interno de referencia (1 Voltio).

#### II.1.3.3.3. CELULAS DE PULSOS

En las Figuras 2.25 y 2.26 se muestra una fotografía de las células de medida de 10 MHz y 5 MHz respectivamente. En ambos casos se trabaja con dos transductores, uno como emisor y el otro como receptor. Todos son de cuarzo del tipo X-cut, con superficies perfectamente pulidas, acoplados a sendas líneas de retardo también de cuarzo.

En la célula de 5 MHz, cuyo diseño es ligeramente distinto al de la de 10 MHz, los cristales tienen una frecuencia fundamental centrada en  $5 \pm 0.05\%$  MHz y consecuentemente con ella podemos medir a  $f = 5, 15, 25, 35, 45, 55$  MHz, mientras que con la de 10 MHz, cuyos cristales tienen la frecuencia fundamental de  $10 \pm 0.05\%$  MHz, podremos medir a  $f = 10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190$  y 210 MHz. De esta forma, con ambas células queda cubierto el rango 5-210 MHz.

La distancia entre los transductores se modifica mediante un tornillo micrométrico MITUTOYO acoplado al transductor que actúa como emisor.

El control de temperatura en esta técnica no es tan crítico como en la de resonancia. En cualquier caso, el diseño de la célula de 10 MHz, introducida en un baño termostático, es tal que permite mantener la temperatura en  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ , lo cuál es suficiente para garantizar una

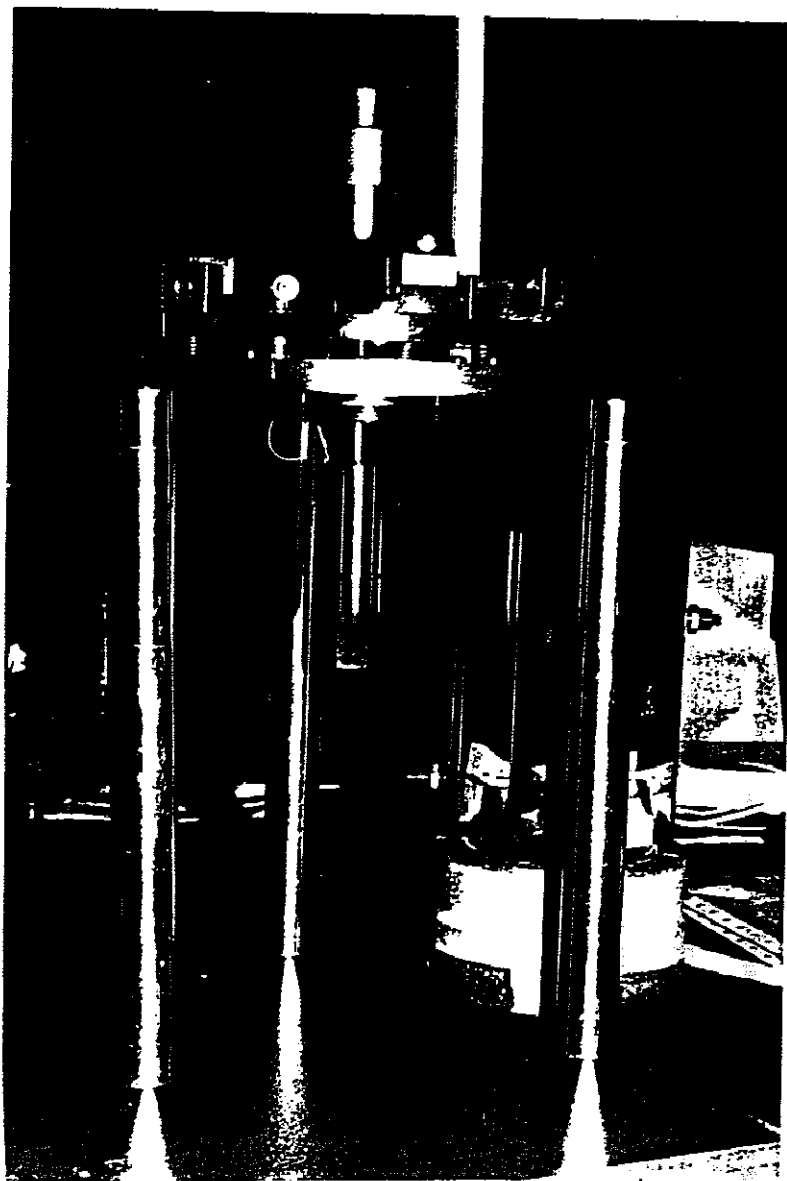


FIGURA 2.26.- Célula de pulsos (5MHz).

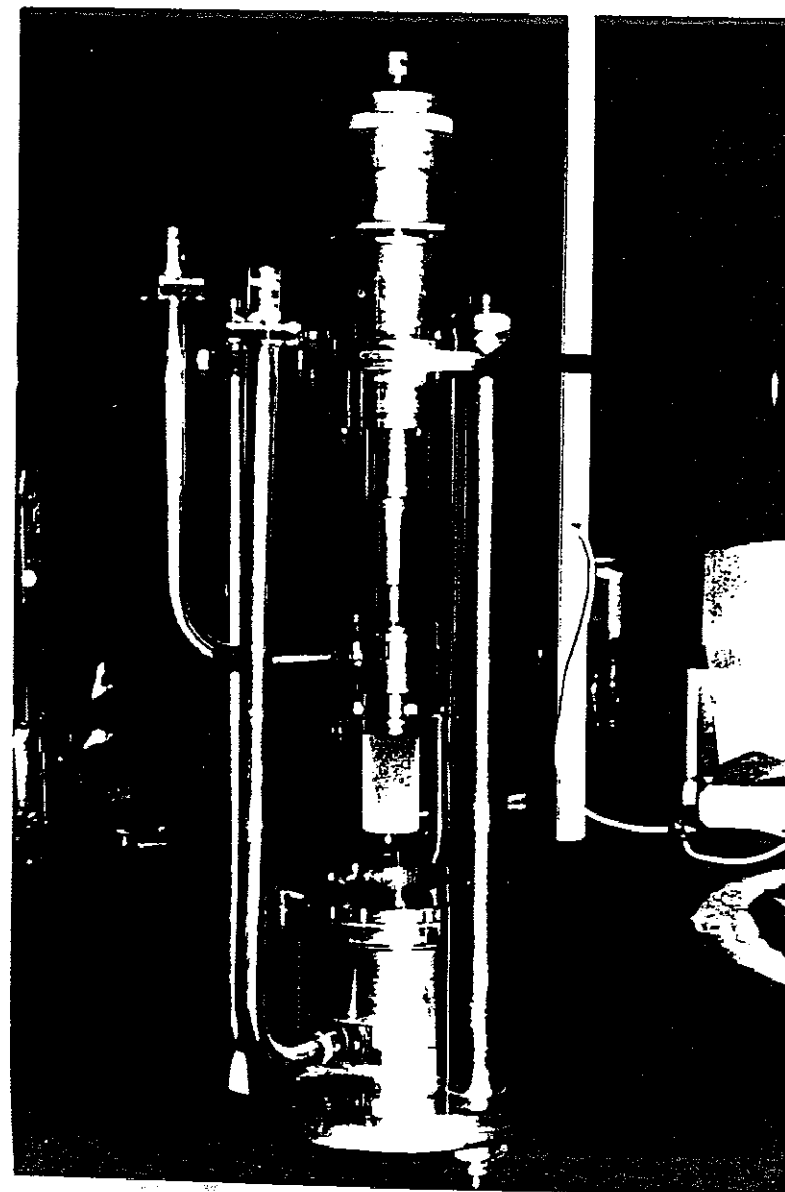


FIGURA 2.25.- Célula de pulsos (10 MHz).



buena medida de  $\alpha$ .

La célula de 5 MHz, que no se introduce en el baño termostático, dispone de una camisa de recirculación de agua de este baño, activada por una pequeña bomba. El error en la temperatura en este caso es de  $\pm 0.015$  K.

#### II.1.3.3.4. PROCEDIMIENTO OPERATORIO.

La frecuencia a la cuál  $\alpha$  quiere ser medido es seleccionada con las unidades 756 RF y 760-V RF del generador. Ajustando el paralelismo de los transductores, que ha de ser óptimo, se consigue que los sucesivos ecos correspondientes a las idas y venidas de la onda sonora entre emisor y receptor aparezcan en la pantalla del osciloscopio en el modo Yt. Es muy importante optimizar las señales hasta conseguir que la amplitud de los sucesivos ecos varíe exponencialmente con el tiempo. En ese caso, la amplitud del primer eco se mide en el monitor al ir variando la distancia entre transductores con el tornillo micrométrico.

La atenuación de la energía ultrasónica (E) o intensidad ultrasónica (I) se puede relacionar con la distancia que la onda ha recorrido a través de la expresión<sup>38</sup>:

$$dE/E = - 2\alpha dx \quad (2.25)$$

$$I/I_0 = E/E_0 = e^{-2\alpha x} \quad (2.26)$$

donde  $I_0$  y  $E_0$  son la intensidad y energía ultrasónica inicial respectivamente,  $\alpha$  el coeficiente de absorción del medio y  $x$  la

distancia. La ecuación 2.26 puede ser expresada como:

$$2.303 \log (I/I_0) = - 2 \alpha x \quad (2.27)$$

y, teniendo en cuenta que la absorbancia A es  $\log I_0/I$ :

$$A = 0.8686 \alpha x \quad (2.28)$$

y por tanto  $\alpha$  puede obtenerse del ajuste lineal del gradiente de la amplitud en dB con respecto a la distancia,

$$\alpha = (\Delta A/\Delta x) (1/0.8686) \quad (\text{dB cm}^{-1}) \quad (2.29)$$

El valor de  $\alpha/f^2$ , en  $\text{Np cm}^{-1}\text{s}^2$ , se obtiene para cada frecuencia teniendo en cuenta que 1 Np equivale a 0.1 dB.

La precisión de las medidas de absorción con esta técnica de pulsos se ha estimado en un 8% aproximadamente.

## II.2 CONDUCTIVIDAD.

En el Capítulo anterior se ha definido la *CONDUCTIVIDAD ESPECIFICA*  $\kappa$  como la inversa de la *RESISTIVIDAD ESPECIFICA* (ecuación 1.22). Consecuentemente, los métodos para medir la conductividad son los mismos que los de medir resistencia, siendo el puente de Wheatstone el más frecuentemente utilizado para medidas de poca precisión. En la actualidad se utilizan aparatos que suministran la medida de la conductividad de forma directa. Reciben el nombre de *CONDUCTIMETROS* y constan de un montaje electrónico más o menos complicado que incluye básicamente un retardador y un amplificador.

### II.2.2. MONTAJE EXPERIMENTAL.

En la Figura 2.27 se muestra un esquema muy simplificado de la técnica. Consta esencialmente de :

- 1) *Conductímetro Wayne Kerr Component Analyzer 6425.*
- 2) *Electrodo de Platino.*
- 3) *Celula de Vidrio (con camisa de recirculación).*
- 4) *Baño Termostático.*
- 5) *Bureta Dosificadora.*

El conductímetro utilizado es un Wayne Kerr<sup>39</sup>. Se trata de un analizador altamente preciso porque lleva incorporado un microprocesador que permite obtener medidas, de una forma totalmente automática, de magnitudes como inductancia (L), capacitancia (C), resistencias (R), impedancias (Z), conductividad ( $\kappa$ ), etc.. El rango

de frecuencias en que trabaja es ajustable entre 20 Hz y 300 kHz. La precisión alcanzada es de 0.02%.

La célula de vidrio tiene una constante K característica de  $1.1573 \text{ cm}^{-1}$ , obtenida por previo calibrado con una disolución de KCl de conductividad perfectamente conocida. Para asegurar un buen control de temperatura, la célula dispone de una camisa de recirculación por donde circula agua de un baño termostático a  $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ . Para garantizar una perfecta homogeneización de la mezcla, la célula se coloca encima de un agitador magnético, obligando de esta forma a girar a un pequeño imán colocado en el seno de la disolución.

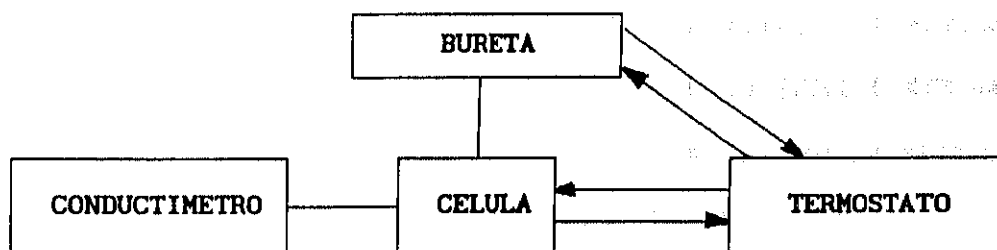


FIGURA 2.27.- Diagrama del equipo para la medida de la conductividad.

### II.2.3. PROCEDIMIENTO OPERATORIO.

La disolución inicial cuya conductividad se quiere medir (10 ml) se coloca en la célula, previamente calibrada, y se acopla la tapadera que lleva incorporada la bureta dosificadora y el electrodo de platino.

La adición del segundo componente se lleva a cabo mediante una bureta usando un método de dilución titramétrica. Este método ya ha sido explicado en el apartado de medida de la velocidad del sonido. Puesto que el objetivo es medir la conductividad de distintas disoluciones en función de [CICLODEXTRINA] y a [SURFACTANTE] total constante, se prepara una disolución madre de surfactante y a partir de ella se prepara la disolución de ciclodextrina de una determinada concentración. De esta forma se asegura la constancia de la [SURFACTANTE] total. Consecuentemente, todos los cambios observados en la conductividad son asignados a la variación de la [CICLODEXTRINA].

Una vez la mezcla está termostatizada y homogeneizada el conductímetro mide directamente el valor de la conductividad. Las medidas de conductividad así obtenidas vienen afectadas de un error menor del 0.5%.

### II.3. FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LASER.

#### II.3.1. INTRODUCCION.

Uno de los parámetros estructurales más importantes en los agregados micelares es el número de agregación, es decir, el número de moléculas de monómero por unidad micelar. Evidentemente y puesto que estamos trabajando con distribuciones de mayor o menor polidispersidad, este número representa un promedio entre todas las micelas existentes.

Existen varias técnicas que miden este número de agregación, tales como light-scattering (estático o dinámico), viscosidad, fluorescencia, etc (consultar Capítulo I). En este trabajo se ha hecho uso de la fluorescencia inducida por láser, con quenching no estático, para su obtención.

Como bien es sabido, esta técnica, cuyo fundamento ha sido detalladamente explicado en el Capítulo I de este trabajo, se basa en líneas muy generales en la inhibición (quenching) de la emisión de fluorescencia de una especie fluorescente F solubilizada apropiadamente en el interior de la micela por la adición de un quencher Q adecuado bajo determinadas condiciones de concentración.

#### II.3.2. MONTAJE EXPERIMENTAL.

En la Figura 2.28 se presenta un esquema simplificado de la técnica utilizada. No es objeto de este trabajo hacer una descripción pormenorizada del fundamento y funcionamiento de todos estos aparatos, aunque sí nos interesa que queden claros los puntos más esenciales de

la misma.

La fuente de excitación es un láser de colorante de Rodamina 6G de picosegundo (*Spectra-Physics. Model 375*), sincronizadamente pulsado con la línea  $\lambda = 514.5$  nm de un láser de  $\text{Ar}^+$  (*Spectra-Physics. Model 171*), doblado en frecuencia y con una  $\lambda$  de excitación de 295 nm. La radiación UV se caracterizaba por tener una anchura de banda menor de 0.05 nm y una FWHM para el pulso de excitación aproximadamente de 20 ps.

Como método de detección se ha utilizado la técnica de SPC (single-photon-counting)<sup>40,41</sup> para medir los tiempos de vida media de fluorescencia  $\tau_f$ . Esta técnica está especialmente diseñada para casos en que las intensidades de luz incidente en el fotomultiplicador son muy débiles. En estas condiciones es más ventajoso medir fotoelectrones emitidos con una velocidad de  $n$  fotones por segundo que medir una corriente de fotones promediada sobre un período de tiempo  $\Delta t$ . Presenta numerosas ventajas con respecto a las técnicas convencionales.

Las distorsiones en las medidas de  $\tau_f$  debidas a la polarización de la molécula se han eliminado usando un polarizador de emisión situado a  $54.7^\circ$  con respecto al plano de polarización de la luz de excitación.

Las muestras se localizan en células de  $1 \times 1$  cm de longitud, dispuestas de tal forma que forman el ángulo de Brewster con respecto al haz de excitación, con el fin de eliminar interferencias debidas a reflexiones en la célula y para asegurar la máxima transmisión de luz posible. La misma célula ha sido usada para la sustancia de referencia (MIMIC) y para la muestra.





Las medidas de fluorescencia de disoluciones acuosas de SPFO (perfluorooctanoato de sodio) a 350 nm han sido recogidas con un microprocesador controlado con un espectrofluorímetro *Spexfluorolog*. Las curvas de decaimiento de fluorescencia han sido analizadas haciendo uso de la técnica pulse-shape-mimic<sup>42,43</sup>, que básicamente se fundamenta en hacer uso de la fluorescencia de una sustancia de referencia (MIMIC) con un estado excitado de tiempo de vida media muy pequeño que nos permite obtener la función o patrón de respuesta del aparato (imprescindible para la deconvolución posterior<sup>41,42</sup>), duplicando o MIMETIZANDO la geometría y la espectroscopía de la muestra en estudio.

Finalmente, las medidas de intensidad fluorescente son analizadas y ajustadas con un algoritmo Marquardt, como se explicará puntualmente en el Capítulo siguiente.

## II.4. BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Blitz, J. *Fundamentos de los Ultrasonidos*, Ed. Alhambra, 1969.
- 2.- Bergmann, L. *Der Ultraschall*, Hirzel Leipzig, 1954.
- 3.- Lippmann, G. *Ann. Phys. Chim.*, 1881, 24, 145.
- 4.- Mason, W.P. *Piezoelectric Crystals and their Applications to Ultrasonics*, Van Nostrand, New York, 1950.
- 5.- Voigt, W. *Lehrbuch der Kristalphysik*, Teubner, Leipzig, 1910.
- 6.- Phillips Data Handbook, Book C9, *Piezoelectric Quartz Devices*, 1986.
- 7.- Cohran M.A. *PhD Project*, University of Strathclyde, Glasgow, Scotland, 1974.
- 8.- Phillips Data Handbook, Book C19, *Piezoelectric Ceramics*, 1986.
- 9.- San Emeterio, J.L.; Sanz, P.T.; Ramos, A.; Riera, E. *Mundo Electrónico*, 186, 1988.
- 10.- San Emeterio, J.L.; Sanz, P.T.; Ramos, A.; Riera, E. *Mundo Electrónico*, 187, 1988.
- 11.- Papadakis, E.P. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1967, 42, 1045.
- 12.- Papadakis, E.P. *Rev. Sci. Instrum.*, 1967, 47, 806.
- 13.- Kroebel, W.; Mahrt, K.H. *Acustica*, 1976, 65, 950.
- 14.- Kiyohara, O.; Halpin, C.J.; Benson, G.C. *Can. J. Chem.*, 1977, 20, 3544.
- 15.- Matheson, A.J. *Molecular Acoustics*, Wiley-Interscience, London, New York, Sydney and Toronto, 1971.
- 16.- McSkimin, H.J. *Physical Acoustics*, Ed. W.P. Mason, vol. IA, Academic Press, New York, London, 1964.
- 17.- Beyer, R.T.; Letcher, S.V. *Physical Ultrasonics*, Academic Press, New York, London, 1969.
- 18.- Ringo, G.R.; Fitzgerald, J.W.; Hurdle, G.B. *Phys. Rev.*, 1947, 72, 87.
- 19.- Monchalín, J.P.; Aussel, J.D.; Héon, R.; Bussiére, J.F.; Bouchard, P. *Proceedings of the Symposium on Non-Destructive Monitoring of Materials Properties*, 1989.
- 20.- Aussel, J.D.; Monchalín, J.P. *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, Vol.8A, 1989.

- 21.- Aussel, J.D.; Monchalin, J.P. *J. Appl. Phys.*, 1989, 8, 65.
- 22.- Pethrick, R.A. *J. Phys. E.*, 1972, 51, 571.
- 23.- Eggers, F.; Funck, Th. *Rev. Sci. Instrum.*, 1973, 44, 969.
- 24.- Andreae, J.H.; Bass, R.; Heasell, E.L.; Lamb, J. *Acoustica*, 1958, 8, 131.
- 25.- Pellam, J.P.; Galt, J.K. *J. Chem. Phys.*, 1946, 14, 608.
- 26.- Verrall, R.E.; Nomura, M. *J. Sol. Chem.*, 1977, 6, 1.
- 27.- Eggers, F. *Acustica*, 1967, 19, 323.
- 28.- Eggers, F.; Funck, Th. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1975, 57, 331.
- 29.- Eggers, F.; Funck, Th.; Richmann, K.M. *Rev. Sci. Instrum.*, 1976, 47, 361.
- 30.- Choi, P.K.; Naito, Y.; Takagi, K. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1983, 74, 1801.
- 31.- Naito, Y.; Choi, P.K.; Takagi, K. *J. Phys. E.*, 1985, 18, 13.
- 32.- Pethrick, R.A.; Wyn-Jones, E. *Ultrasonics*, 1972, 228.
- 33.- Kato, S.; Nomura, M.; Zielinski, R.; Ikeda, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 707.
- 34.- Kato, S.; Nomura, M.; Miyahara, Y. *Polym. J.*, 1979, 11, 455.
- 35.- Burton, C.J. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1948, 20, 186.
- 36.- Verrall, R.E.; Nomura, S. *J. Sol. Chem.*, 1977, 6, 217.
- 37.- Kato, S.; Jobe, D.J.; Rao, N.P.; Ho, C.H.; Verrall, R.E. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 4167.
- 38.- Blandamer, M.J. *Introduction To Chemical Ultrasonics*, Academic Press, New York, 1973.
- 39.- Información suministrada por la casa Wayne-Kerr.
- 40.- O'Connor, D.V.; Phillips, D. *Time Correlated Single Photon Counting*, Academic Press, New York, 1984.
- 41.- Demtröder, W. *Laser Spectroscopy, Basic Concepts and Instrumentation*, Springer-Verlag, Berlín, 1982.
- 42.- Demmer, D.R.; James, D.R.; Steer, R.P.; Verrall, R.E. *Photochem. Photobiol.*, 1987, 45, 39.
- 43.- Douglas, D.R.; Demmer, D.R.; Verrall, R.E.; Steer, R.P. *Rev. Sci. Instrum.*, 1983, 54, 1121.

T 544  
jun

ELENA JUNQUERA GONZALEZ

BIBLIOTECA UCM



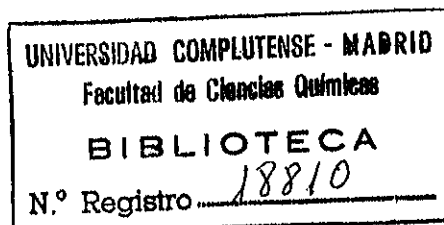
5302870656

COMPLEJOS DE INCLUSION DE  
CICLODEXTRINAS  
EN MEDIOS MICELARES

Tomo II

DIRECTORES:

Dra. GLORIA TARDAJOS RODRIGUEZ  
Dr. EMILIO AICART SOSPEDRA



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA I

Madrid, Febrero 1992

CAPITULO IIIRESULTADOS EXPERIMENTALES

## III.1.- SUSTANCIAS: PUREZA Y PROCEDENCIA.

Todas las sustancias utilizadas, junto con su pureza y procedencia aparecen en la siguiente tabla:

SUSTANCIA	PUREZA	CASA COMERCIAL
SDS	>99%	Fluka
DTAB	99%	Kodak
CTAB <sup>a</sup>	>99%	Fluka
CTAB <sup>b</sup>	99%	Sigma
SPFO	—	PCR Inc.
$\beta$ -CD	—	Aldrich
DIMEB	—	Cyclolab
1-DPyC	98%	Aldrich
2,3-DMN	—	Lancaster Synth. Ltd.

donde        SDS = Dodecil Sulfato de Sodio  
              DTAB = Bromuro de Deciltrimetilamonio  
              CTAB = Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio  
                  a (para absorción del sonido y conductividad)  
                  b (para velocidad del sonido)  
  
              SPFO = Perfluorooctanoato de Sodio  
               $\beta$ -CD =  $\beta$ -Ciclodextrina  
              DIMEB = 2,6-di-O-metil- $\beta$ -Ciclodextrina  
              1-DPyC = Cloruro de dodecilpiridina  
              2,3-DMN = 2,3-Dimetil Naftaleno

Con objeto de conocer con exactitud el contenido en agua de las ciclodextrinas utilizadas se realizaron sendos análisis termogravimétricos TG, que arrojaron los siguientes resultados:

$\beta$ -CD ----- 13.5% de  $H_2O$

DIMEB ----- 1.7% de  $H_2O$

datos que, por supuesto, se tuvieron en cuenta en los cálculos de concentraciones.

Se realizó este análisis también para uno de los surfactantes, concretamente para el DTAB, no detectándose ninguna traza de agua.

Para las medidas de conductividad, todos los surfactantes y las CD's fueron recrystalizados y secados a vacío. El CTAB se recrystalizó de etanol, el SPFO (tres recrystalizaciones) de una mezcla equimolar de butanol/hexano, el DTAB (dos recrystalizaciones) de una mezcla acetona/metanol (90/10 v/v) y la  $\beta$ -CD de agua.

Para las medidas de fluorescencia fué necesario recrystalizar dos veces más el SPFO. Se midieron los espectros de absorción de las soluciones iniciales de SPFO antes de añadir la especie fluorescente

(DMN), para comprobar que no había impurezas que dieran lugar a absorciones espúreas. Se midió también el espectro de excitación a tres longitudes de onda distintas cubriendo por completo el espectro de emisión de la DMN; los resultados se compararon con el espectro de absorción para asegurarse que no contenían impurezas fluorescentes.

Para las medidas de absorción ultrasónica y velocidad del sonido las sustancias se utilizaron tal y como las suministra el fabricante.

Todas las soluciones se prepararon en la escala de molaridades y con agua bidestilada, desionizada (tomada de un sistema Millipore Super-Q) y posteriormente desgasificada.

### III.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.

A continuación se van a presentar los resultados obtenidos con las técnicas explicadas en el capítulo anterior y con las sustancias presentadas en el apartado anterior. Todas las medidas experimentales de velocidad del sonido, absorción ultrasónica y conductividad se presentan en las Tablas correspondientes en el Apéndice de medidas experimentales de esta Memoria.

En el presente apartado se va a seguir el siguiente esquema:

- VELOCIDAD DEL SONIDO	1) DTAB + $\beta$ -CD
- ABSORCION ULTRASONICA	2) SDS + $\beta$ -CD
- CONDUCTIVIDAD	3) SPFO + $\beta$ -CD
- FLUORESCENCIA	4) CTAB + DIMEB

## III.2.1.- MEDIDAS DE VELOCIDAD DEL SONIDO.

La velocidad del sonido ha sido medida en función de la concentración a 298.15 K para los surfactantes:

- 1) DTAB
- 2) SDS
- 3) SPFO
- 4) CTAB

y para las ciclodextrinas:

- 5)  $\beta$ -CD (ver Tabla A.1 del Apéndice y Figura 3.1)
- 6) DIMEB (ver Tabla A.2 del Apéndice y Figura 3.2)

y para las correspondientes mezclas binarias:

- 1) DTAB +  $\beta$ -CD
- 2) SDS +  $\beta$ -CD
- 3) SPFO +  $\beta$ -CD
- 4) CTAB + DIMEB

Como puede observarse, se han escogido, con respecto a los surfactantes, dos surfactantes aniónicos (SDS y SPFO) y dos catiónicos (DTAB y CTAB), todos de distinta longitud de cadena y uno de ellos (SPFO) con todos los H de la cadena hidrocarbonada sustituidos por F. Con respecto a las ciclodextrinas utilizadas, con objeto de ver cómo influye la sustitución de dos H por dos grupos metilo en la molécula, se ha trabajado con la  $\beta$ -CD y con una derivada sustituida, la DIMEB.

En todos los sistemas medidos, el estudio global a través de la medida de la velocidad del sonido se ha dividido en dos partes análogas y complementarias:

ESTUDIO I.- En primer lugar se ha medido la velocidad del sonido a concentración de surfactante constante y en función de la concentración de ciclodextrina tanto en la región pre-micelar ( $[S] < \text{CMC}$ ) como en la post-micelar ( $[S] > \text{CMC}$ ). El objetivo de este estudio es el siguiente; cuando estamos en la región pre-micelar empezamos con



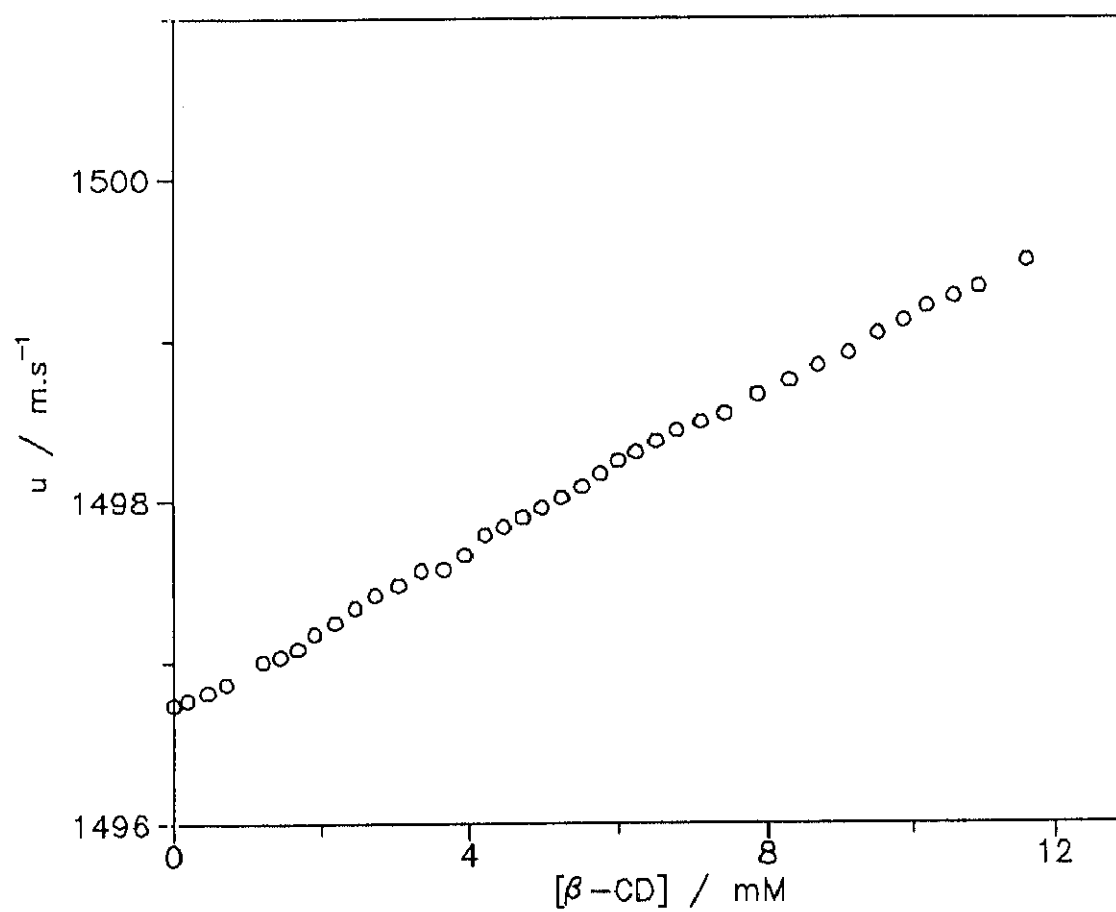


FIGURA 3.1.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de  $\beta$ -CD.

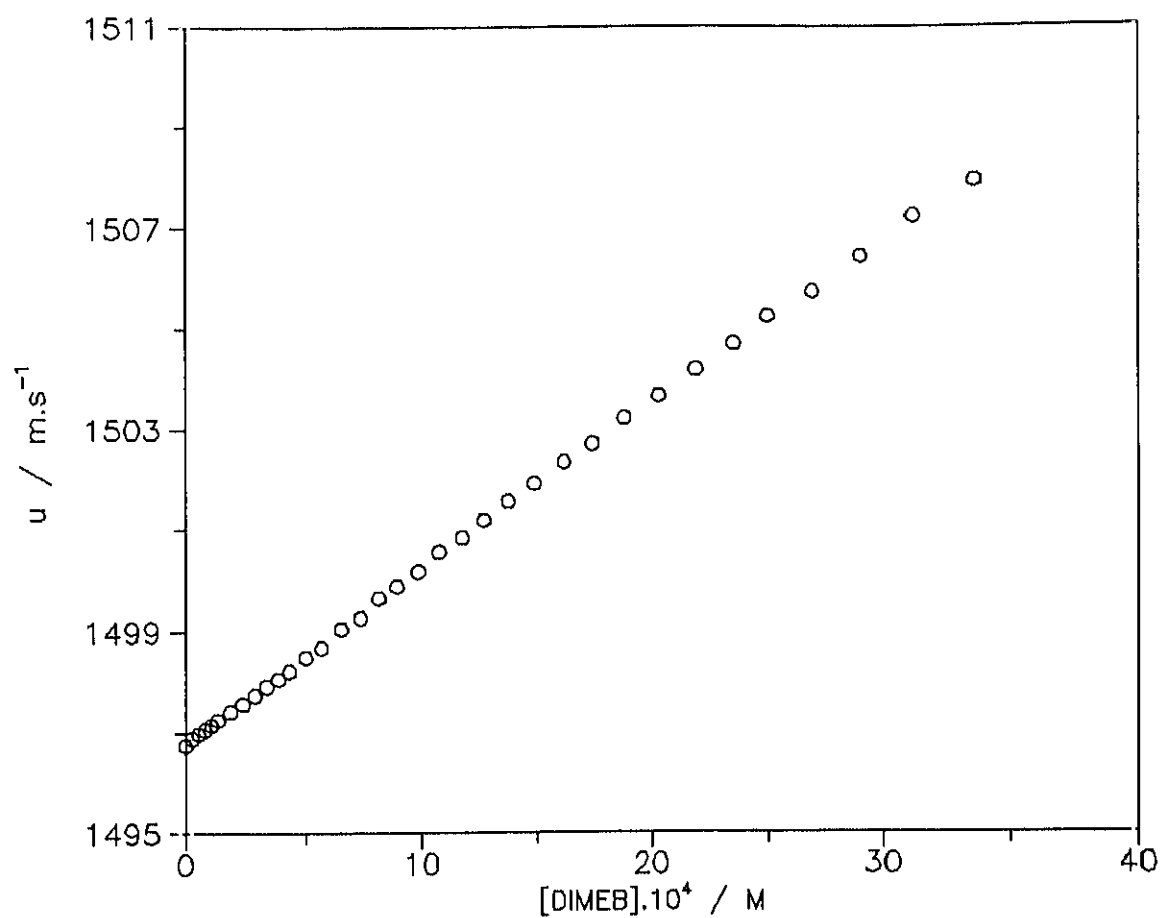


FIGURA 3.2.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de DIMEB.

una concentración de surfactante por debajo de la CMC para la cual sólo existen monómeros libres en disolución. La adición de ciclodextrina se traduce en la encapsulación de estos monómeros con la consiguiente formación de complejo CD:SURFACTANTE. Cuando todos los monómeros existentes se agoten prácticamente, habrá un cambio en el comportamiento de la velocidad que nos suministrará información de la estequiometría del complejo ( $A = [CD]/[S]$ ).

Por otra parte, cuando nos encontramos en la zona post-micelar, partimos de una concentración de surfactante tal que ya existen micelas. En este caso, la adición de ciclodextrina se traduce en una progresiva destrucción de las mismas por formación de complejo, hasta que llega un momento en que las micelas se destruyen por completo. En este punto observaremos otro cambio en  $u$  que nos proporcionará información de otros parámetros de interés: la concentración micelar crítica aparente,  $CMC^*$ , y la concentración de monómeros asequibles al proceso de micelización en presencia de ciclodextrina,  $[S]_f$ .

ESTUDIO II. - En segundo lugar se ha medido la velocidad del sonido a concentración de ciclodextrina constante y en función de la concentración de surfactante, teniendo en este caso la limitación de la solubilidad de la ciclodextrina en agua. Este otro estudio engloba a las dos etapas incluidas en el ESTUDIO I. Partiendo de una determinada concentración de ciclodextrina, que se va a mantener constante, se va añadiendo surfactante. Al principio, como la concentración de surfactante es muy baja, sólo existen monómeros en disolución que van siendo encapsulados por la ciclodextrina con la consiguiente formación del complejo. Cuando no queda ciclodextrina libre, hay un cambio en la velocidad del sonido que nos indica la

formación de complejo CD:SURFACTANTE y que nos suministrará información de la estequiometría del mismo. Si seguimos añadiendo surfactante, tendremos en disolución una concentración de complejo determinada y unas  $[CD]_{eq}$  y  $[S]_{eq}$  también dadas por la constante de asociación del complejo. Llegará un momento en que la concentración de surfactante sea tal que se forman micelas en presencia de complejo, hecho que nos permite determinar la  $CMC^*$  y  $[S]_f$ .

En algunos casos ha sido suficiente llevar a cabo sólo este segundo estudio, pero en otros nos ha parecido interesante la realización de los dos para corroborar la información obtenida por ambos caminos. En más de un caso, por impedimentos de tipo experimental, alguno de estos estudios no se ha llevado a cabo.

La información obtenida a través de las medidas experimentales de u se va a presentar clasificada de la siguiente forma:

- A) Obtención de la CMC del surfactante puro.
- B) Obtención de la estequiometría del complejo CD:SURFACTANTE, A.
- c) Obtención de la  $CMC^*$  y de  $[S]_f$ .
- D) Obtención de la constante de asociación del complejo, K.

III.2.2.1.- SISTEMA DTAB +  $\beta$ -CD.

En este caso el estudio en función de [ $\beta$ -CD] (ESTUDIO I) no se pudo llevar a cabo ya que, debido a la alta CMC del DTAB comparada con la baja solubilidad de la  $\beta$ -CD, el rango de concentraciones disponible era muy pequeño. En cualquier caso, el estudio en función de la concentración de DTAB (ESTUDIO II), que engloba a los otros dos, se ha llevado a cabo de una forma más exhaustiva, con un mayor número de medidas, por lo que la información suministrada es más que suficiente para entender el proceso de micelización, así como la formación del complejo entre la ciclodextrina y el surfactante.

Se han medido las siguientes concentraciones a 298.15 K:

<u>ESTUDIO II</u> u vs. [DTAB]	
0.000 M $\beta$ -CD $\rightarrow$ DTAB PURO	+ DTAB
0.007 M $\beta$ -CD	
0.010 M $\beta$ -CD	
0.013 M $\beta$ -CD	
0.016 M $\beta$ -CD	

Todos los datos experimentales de velocidad del sonido y concentraciones se muestran en las Tablas A.3 y A.4 del Apéndice.

## A) OBTENCION DE LA CMC DEL SURFACTANTE PURO.

En la Figura 3.3 aparecen representados los valores de  $u$  en función de la concentración de DTAB, en ausencia de  $\beta$ -CD (0.000 M  $\beta$ -CD). Como puede observarse, para una determinada concentración de DTAB se aprecia un claro cambio en la velocidad del sonido, hecho que se manifiesta en el cambio de pendiente de las rectas a que pueden ser ajustados los valores de  $u$  medidos. La intersección de dichas rectas

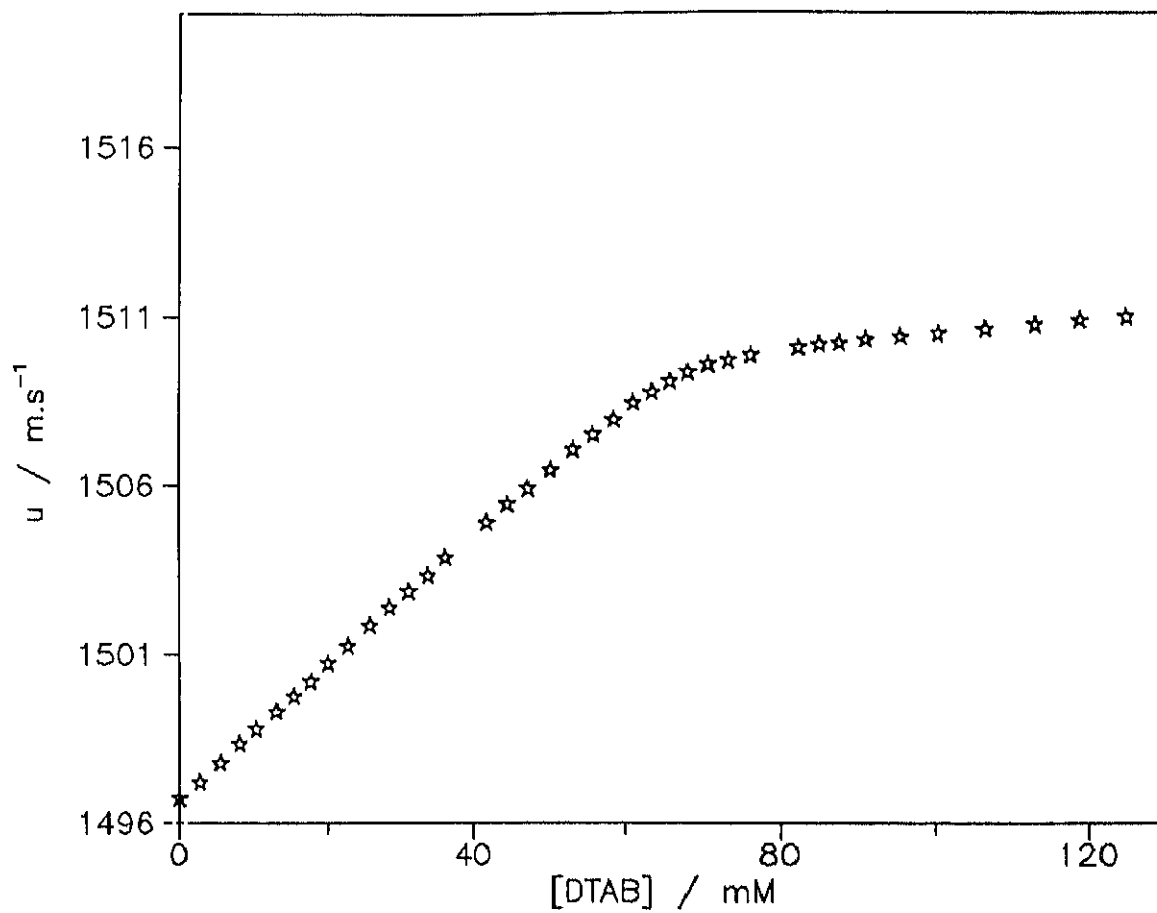


FIGURA 3.3.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de DTAB.

nos suministra el valor de la concentración micelar crítica, CMC, para este surfactante a la temperatura de medida, 298.15 K. Este valor ha resultado ser  $66.5 \times 10^{-3}$  M, en completo acuerdo con los valores bibliograficos<sup>1,2</sup>.

#### B) OBTENCION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO.

En la Figura 3.4 se representan los valores de  $u$  vs.  $[DTAB]$  para todos las concentraciones medidas, incluido el DTAB en ausencia de  $\beta$ -CD.

Vamos a centrar nuestra atención en primer lugar en la zona pre-micelar, donde se puede observar una mayor densidad de puntos experimentales. Con objeto de poder analizar más detalladamente esta zona, los valores de  $\Delta u$ , siendo  $\Delta u = u - u_0$  y  $u_0$  el valor de la velocidad del sonido para la solución inicial de  $\beta$ -CD (antes de añadir DTAB, es decir, el primer punto de medida de la serie), han sido representados en función también de  $[DTAB]$  para  $0 < [DTAB] < CMC$  a una mayor escala en la Figura 3.5. También se puede observar un claro cambio en  $\Delta u$  para un determinado valor de  $[DTAB]$ , cambio que se atribuye a la formación de un complejo de inclusión  $\beta$ -CD:DTAB, cuya estequiometría puede ser obtenida a partir de la  $[DTAB]$  para la cual intersectan las dos rectas a que se pueden ajustar estos puntos experimentales. Es decir, si  $A$  es la estequiometría del complejo,

$$A = \frac{[\beta\text{-CD}]}{[DTAB]}$$

Los valores de  $A$  obtenidos para cada concentración de ciclodextrina se muestran en la Tabla 3.1. Se puede observar que para el presente caso  $A$  ha resultado tener un valor medio de 1.08, lo cual nos indica que el complejo  $\beta$ -CD:DTAB está formado fundamentalmente por

TABLA 3.1.- Valores de la concentración micelar crítica aparente ( $CMC^*$ ),  $[DTAB]_f$ , estequiometría del complejo  $\beta$ -CD:DTAB ( $A$ ), pendientes de los tramos post-micelares ( $S_m$ ) y constantes de asociación ( $K$ ), obtenidos a partir del estudio de  $u$  vs.  $[DTAB]$  a  $[\beta\text{-CD}]$  constante.

$[\beta\text{-CD}]$	$CMC^*$	$[DTAB]_f$	$A$	$S_m$	$K$
	mM			$m.s^{-1}, mM^{-1}$	$M^{-1}$
0.000	66.5	66.5	—	0.021	—
7.501	74.9	67.5	1.02	0.021	387
9.993	76.9	67.5	1.06	0.022	399
13.045	79.9	68.3	1.13	0.021	397
15.959	83.8	69.4	1.11	0.023	263
			$\bar{A} = 1.08$	$\bar{K} = 394$	



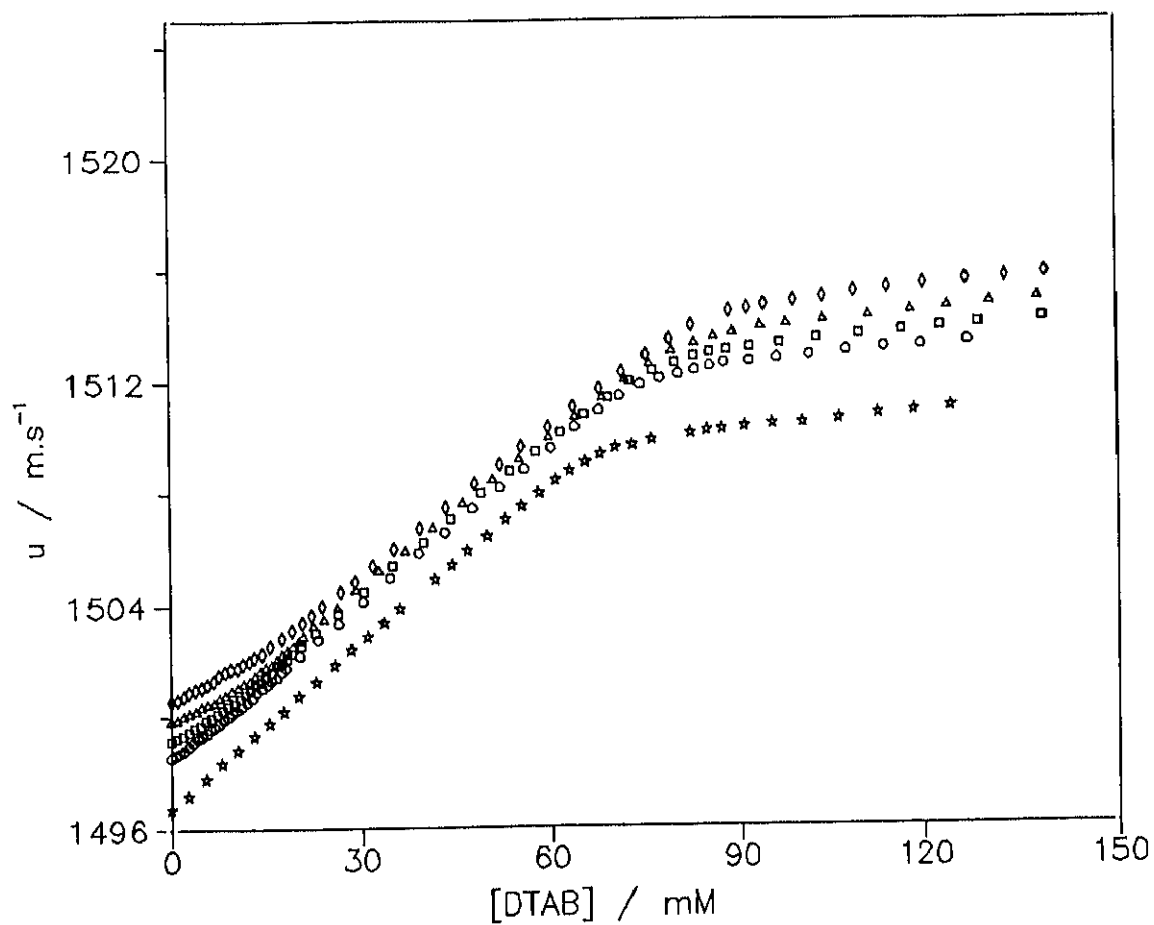


FIGURA 3.4.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de DTAB para distintas concentraciones de  $\beta$ -CD:  $\star$  , 0.000 M;  $\circ$  , 0.007 M;  $\square$  , 0.010 M;  $\triangle$  , 0.013 M;  $\diamond$  , 0.016 M.

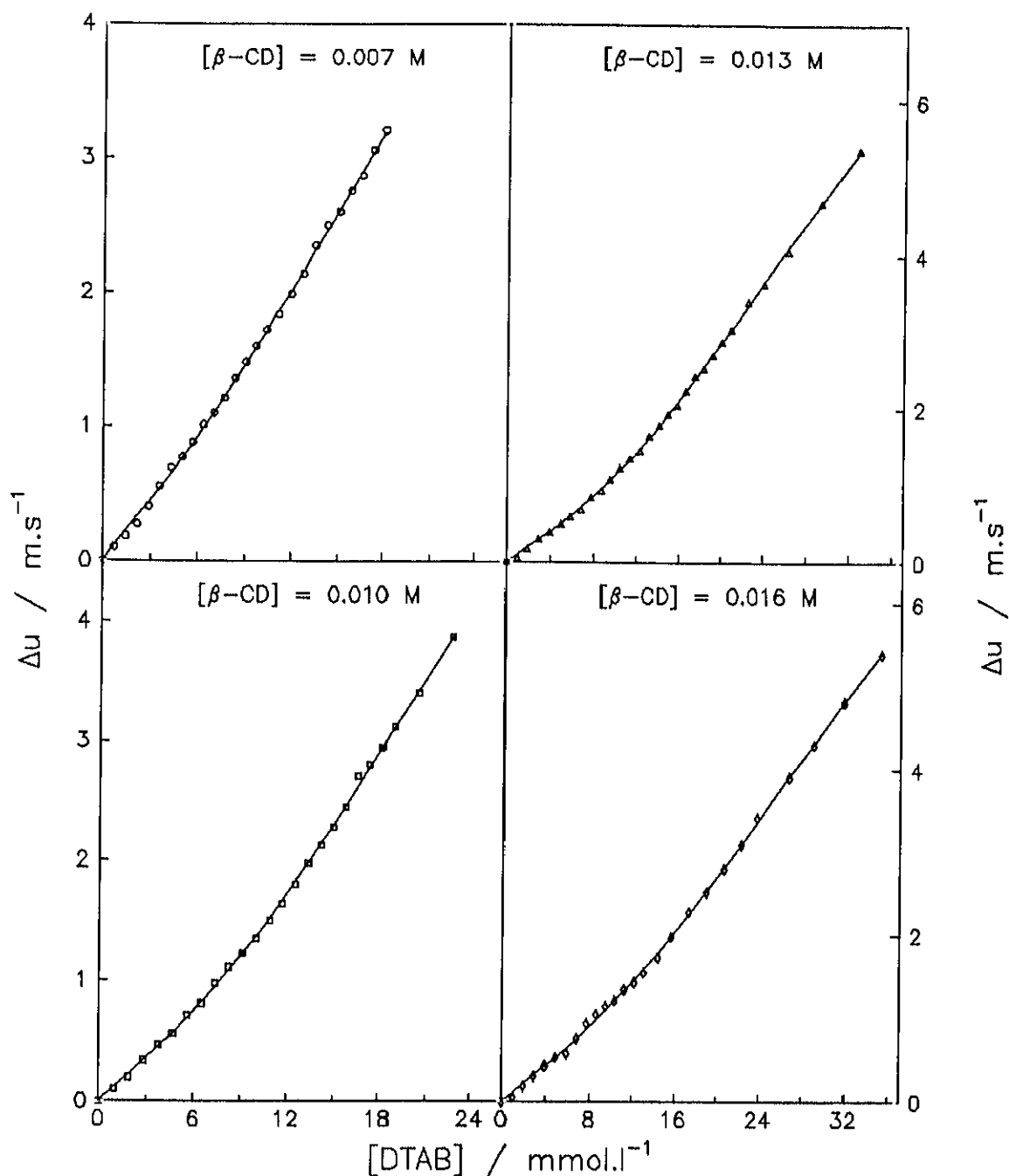


FIGURA 3.5.- Valores de  $\Delta u$  en función de la concentración de DTAB para distintas concentraciones de  $\beta\text{-CD}$ : los puntos son las medidas experimentales y las líneas son los ajustes según las ecuaciones 1.29 y 3.2.

una molécula de DTAB y otra de  $\beta$ -CD, aunque estadísticamente se puede advertir cierta, aunque pequeña (un 8%), contribución de complejo 2:1, que estaría integrado por dos moléculas de ciclodextrina por cada una de surfactante.

### C) OBTENCION DE LA $CMC^*$ Y DE LA $[DTAB]_f$ .

Centrándonos de nuevo en la Figura 3.4 y analizándola de una forma global observamos cómo el cambio en la velocidad del sonido detectado para el surfactante puro también aparece en presencia de ciclodextrina de una forma totalmente análoga, aunque lógicamente desplazado a mayores concentraciones de DTAB.

Anteriormente en este trabajo se ha definido la  $CMC^*$  como la CMC del sistema cuando la ciclodextrina está presente. Análogamente a como se ha obtenido la CMC para el surfactante puro, como intersección entre dos rectas que muestran el cambio experimentado por la velocidad del sonido debido a la formación de micelas, también obtenemos la  $CMC^*$  cuando el DTAB está en presencia de una determinada concentración de ciclodextrina y por tanto de complejo 1:1.

Por otra parte, conociendo la  $CMC^*$  y la estequiometría del complejo para cada  $[\beta\text{-CD}]$ , obtenemos en cada caso la concentración de surfactante libre en la zona post-micelar mediante la expresión:

$$[DTAB]_f = CMC^* - [DTAB]_{asoc} = CMC^* - [\beta\text{-CD}]/A \quad (3.1)$$

donde  $[DTAB]_{asoc}$  representa el surfactante que está formando parte del complejo,  $[\beta\text{-CD}]$  es la concentración de  $\beta\text{-CD}$  inicial que se ha mantenido constante y A, la estequiometría del complejo.

En la Tabla 3.1 aparecen resumidos todos estos parámetros, CMC,  $A$ ,  $CMC^*$  y  $[DTAB]_f$ . En la Figura 3.6 se representan estos dos últimos parámetros en función de  $[\beta\text{-CD}]$  para los cinco series medidas. Se ve cómo, mientras la  $CMC^*$  aumenta linealmente con  $[\beta\text{-CD}]$ , la  $[DTAB]_f$  se mantiene prácticamente constante con la adición de ciclodextrina. Ambas magnitudes convergen, en ausencia de ciclodextrina, a la CMC del surfactante puro, medida también en este trabajo e igual a  $66.5 \times 10^{-3}$  M a 298.15 K.

Por último, es importante resaltar el hecho de que todas las curvas representadas en la Figura 3.4 presentan las rectas del tramo post-micelar paralelas. Los valores de estas pendientes  $S_m$  también aparecen resumidos en la Tabla 3.1. Si asumimos que a altas concentraciones de DTAB (zona post micelar) la concentración de complejo y de ciclodextrina libre en el equilibrio se mantienen constantes y la segunda prácticamente nula (dado el alto valor de la constante de asociación  $K$ ), el que todas las pendientes sean iguales y además coincidan con la del DTAB puro, indica que la variación de la velocidad del sonido por la formación de las micelas en presencia de ciclodextrina, no parece estar afectada por la cantidad de CD y de complejo presente. Dicho de otro modo, las micelas formadas son siempre del mismo tipo y podríamos asegurar que ni la  $\beta\text{-CD}$ , ni el complejo forman parte de la micela. Como consecuencia de ello, el número de agregación,  $\bar{n}$ , es constante e independiente del complejo y por tanto coincide con el del surfactante puro ( $\bar{n} = 40$  en este caso).

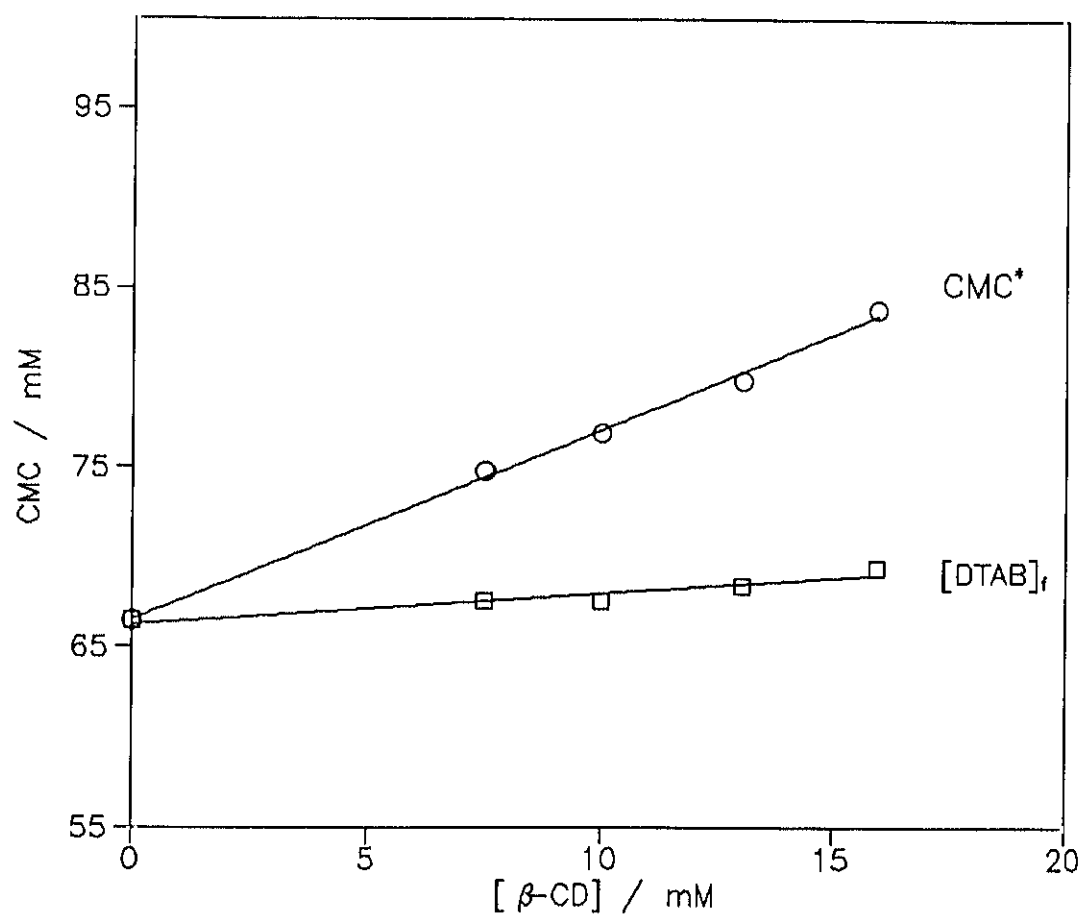


FIGURA 3.6.- Valores de la CMC aparente ( $\text{CMC}^*$ ) y real ( $[\text{DTAB}]_f$ ) en función de la concentración de  $\beta$ -CD.

## D) OBTENCION DE LA CONSTANTE DE ASOCIACION DEL COMPLEJO, K.

En el Capítulo I ha sido analizado el equilibrio de formación del complejo ciclodextrina:surfactante, cuya constante de asociación, K, vamos a determinar en este apartado. Como ya se avanzó en dicho capítulo, si se encuentra alguna dependencia funcional entre  $\Delta u$  ( $=u-u_0$ ) y el grado de avance del proceso de complejación, f, teniendo en cuenta las parejas de expresiones 1.27/1.29 y/o 1.28/1.30 y trabajando con un algoritmo de ajuste no lineal apropiado, se podrá determinar la constante de asociación K como uno de los coeficientes del ajuste.

En el caso que nos ocupa, DTAB +  $\beta$ -CD, se ha medido a concentración de ciclodextrina constante ( $C_h$ ) y en función de la concentración de DTAB ( $C_s$ ), por lo que las expresiones con que se va a trabajar son la 1.27 y la 1.29. Dando valores a K en la expresión 1.29, para cada medida experimental de  $\Delta u$  en función de  $C_s$  ( $C_h$  es constante), el grado de avance f tiene un valor determinado. En la Figura 3.7, a modo de ejemplo, se muestra una representación gráfica de  $\Delta u$  vs. f para el caso en que  $[\beta\text{-CD}] = C_h = 0.007 \text{ M}$  y los valores de K han sido asignados entre 1 y 20000 de forma aleatoria.

A la vista de la figura, se han probado varias funcionalidades que ajusten las curvas obtenidas de  $\Delta u$  vs. f. Entre todas, la que mejor ajusta los datos experimentales es una dependencia tangencial con dos coeficientes de ajuste: a(2), para situar la asíntota y a(3), para moldear la curvatura, es decir, una función del tipo:

$$\Delta u = a(2) \operatorname{tg} [a(3) f] \quad (3.2)$$

donde f depende, a través de la expresión 1.29, de  $C_s$ ,  $C_h$  (datos experimentales) y de K.

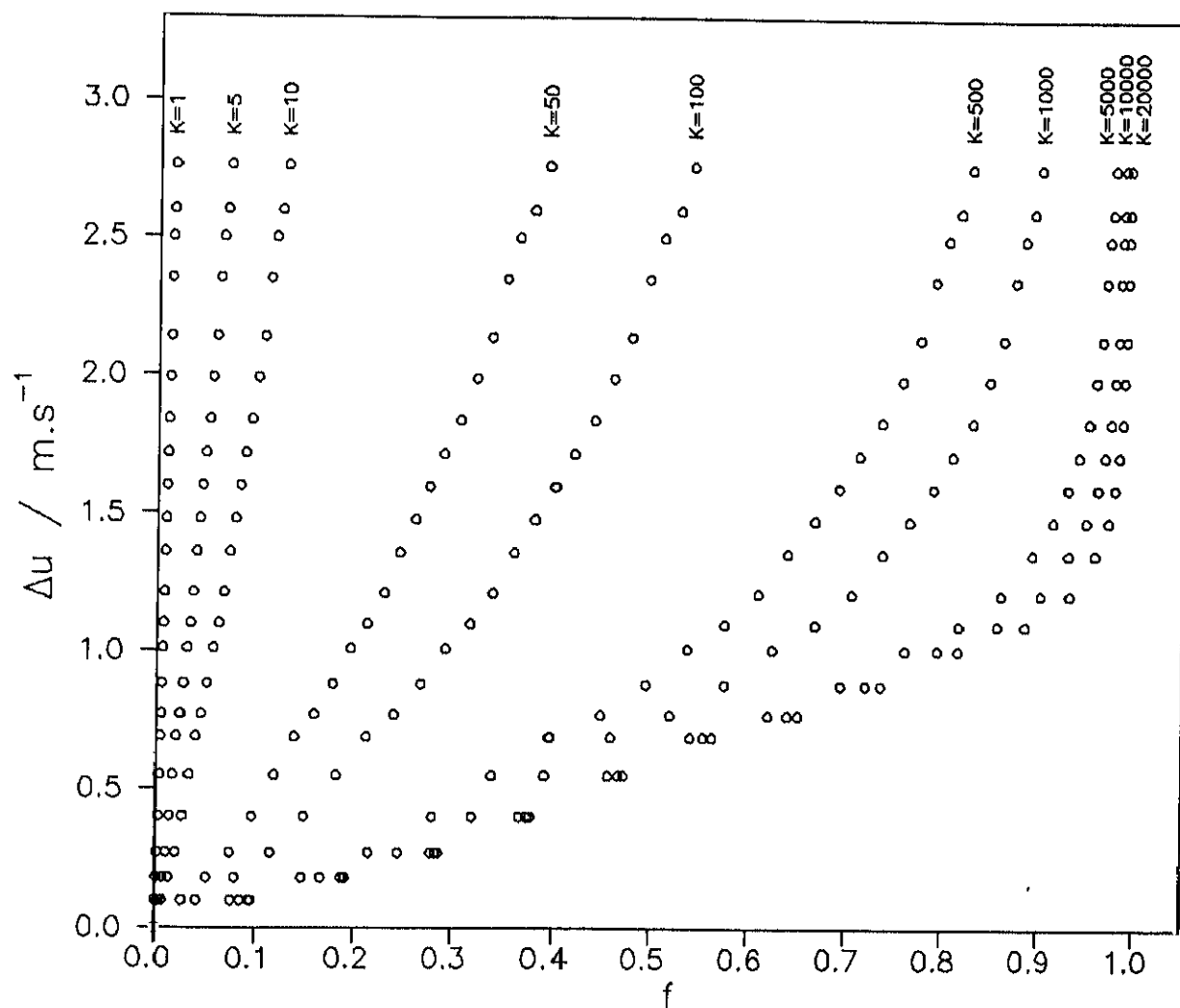


FIGURA 3.7.- Valores de  $\Delta u$  frente al grado de avance  $f$  para varios valores de la constante de asociación  $K$ ,  $C_s = [\text{DTAB}]$  variable y  $C_h = [\beta\text{-CD}] = 0.007 \text{ M}$ .

Por tanto, haciendo uso de las expresiones 1.29 y 3.2 y de un algoritmo Marquardt para ajustes no lineales, se han ajustado los valores experimentales de  $\Delta u$  vs. [DTAB] con tres coeficientes de ajuste:  $a(1)$  que es la constante  $K$  buscada,  $a(2)$  y  $a(3)$ . Los valores de  $K$  obtenidos se muestran en la Tabla 3.1 y la estadística del ajuste en la Tabla 3.2. Las curvas de  $\Delta u$  vs. [DTAB] calculadas a partir de  $a(1)$  ( $= K$ ),  $a(2)$  y  $a(3)$ , aparecen representadas (líneas sólidas) junto con las correspondientes medidas experimentales en la Figura 3.5. La concordancia entre ambas es muy buena en todo el rango estudiado, reafirmando la validez del planteamiento. El valor de  $K$  medio obtenido es de  $394 \pm 80 \text{ M}^{-1}$ . En este promedio no se ha tenido en cuenta el valor de  $K$  a la mayor concentración de  $\beta$ -CD, que ha sido excluido por estar prácticamente en su límite de solubilidad (0.016 M).



TABLA 3.2.- Estadística del ajuste de  $\Delta u$  vs.  $f$  mediante las expresiones 1.29 y 3.2.

$[\beta\text{-CD}]$	$K = a_1$	$a_2$	$a_3$	$10^2 \sigma$	$\chi^2$
mM	$M^{-1}$				
7.501	387±80	1.00±0.08	1.53±0.03	2.52	6.34
9.993	399±45	0.91±0.04	1.56±0.01	2.48	9.24
13.045	397±25	0.86±0.03	1.55±0.01	2.32	9.41
15.959	263±20	1.28±0.04	1.54±0.01	3.47	18.80
	$\bar{K}=394\pm80$				

III.2.1.2.- SISTEMA SDS +  $\beta$ -CD.

Las concentraciones medidas para este sistema a 298.15 K fueron:

ESTUDIO I  $u$  vs. [ $\beta$ -CD]ZONA POST-MICELAR

0.000 M SDS $\rightarrow$ $\beta$ -CD PURO		+ $\beta$ -CD
0.012 M SDS		
0.015 M SDS		
0.018 M SDS		
0.024 M SDS		

ESTUDIO II  $u$  vs. [SDS]

0.000 M $\beta$ -CD $\rightarrow$ SDS PURO		+ SDS
0.003 M $\beta$ -CD		
0.009 M $\beta$ -CD		
0.012 M $\beta$ -CD		
0.015 M $\beta$ -CD		

Es decir, de los tres estudios posibles se realizaron dos, uno en función de la concentración de ciclodextrina, a concentración de SDS constante y por encima de la correspondiente CMC (zona post-micelar) y otro en función de [SDS] a [CD] constante.

Todos las medidas experimentales se muestran en las Tablas A.5, A.6 y A.7 en el Apéndice de este trabajo.

## A) OBTENCION DE LA CMC DEL SURFACTANTE PURO

En la Figura 3.8 se representa  $u$  vs. [SDS] para el surfactante puro en ausencia de ciclodextrina a 298.15 K. Se observan dos cambios en la velocidad del sonido. El primero, donde pasamos de un aumento lineal en  $u$  con la adición de surfactante a una clara meseta donde  $u$  parece mantenerse constante, se atribuye a la "primera" concentración

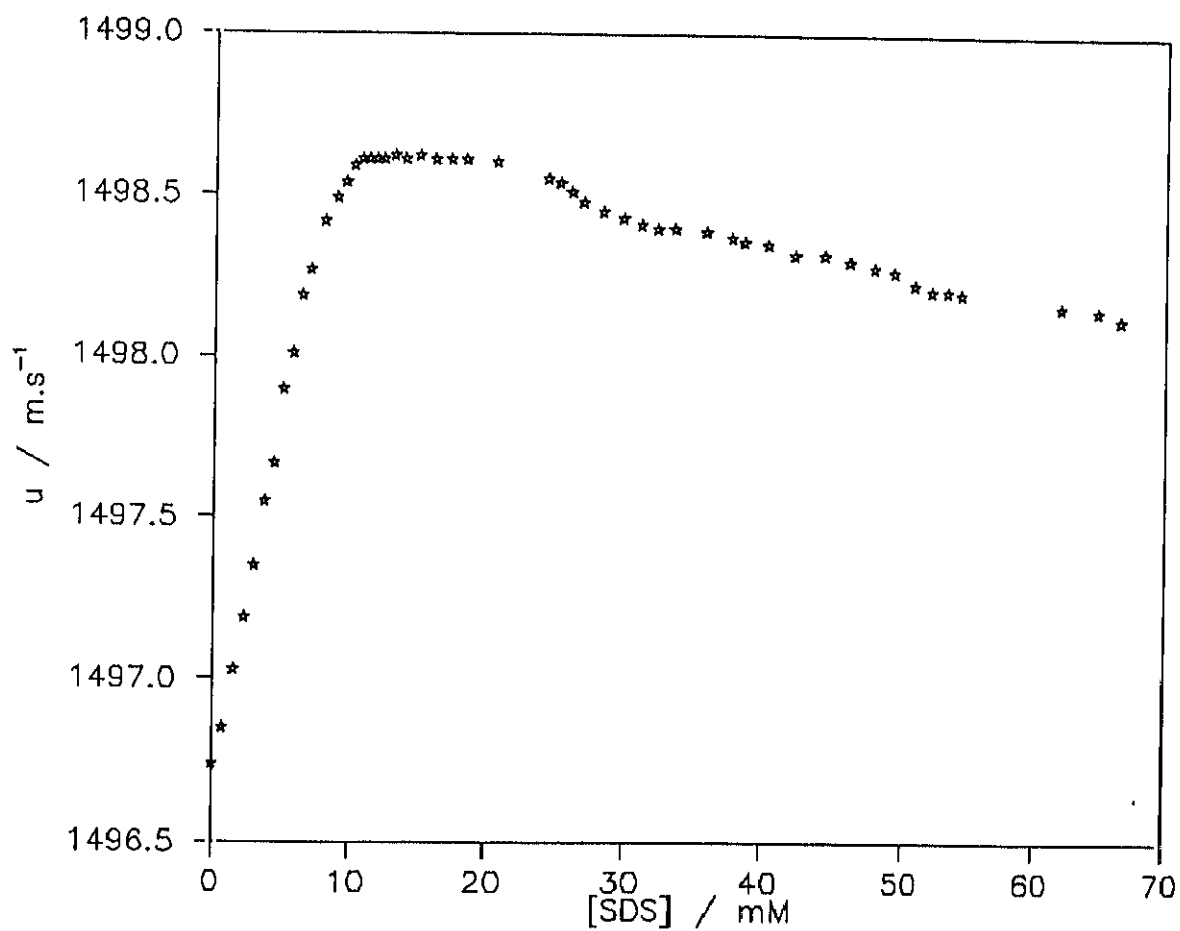


FIGURA 3.8.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de SDS.

micelar crítica CMC del SDS, que en nuestro caso ha resultado ser  $8.44 \times 10^{-3}$  M, en total acuerdo con los valores bibliográficos<sup>3,4</sup>. Esta meseta se mantiene como tal para un intervalo de [SDS] comprendido entre  $8.44 \times 10^{-3}$  y aproximadamente  $20 \times 10^{-3}$  M y a [SDS] =  $20.39 \times 10^{-3}$  M se observa un nuevo cambio. En este último caso pasamos de una variación constante a una disminución lineal, aunque no muy acusada, de  $u$  con la concentración de SDS y se atribuye a una "segunda" CMC del surfactante.

Todos estos valores se obtienen como intersección de dos rectas antes y después de que el cambio tenga lugar.

#### B) OBTENCION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO $\beta$ -CD:SDS.

En la Figura 3.9 se representa  $u$  vs. [SDS] para todas las series pertenecientes a este sistema, en presencia y en ausencia de ciclodextrina. De nuevo, centrándonos en la zona pre-micelar se han representado en la Figura 3.10, a una escala más ampliada, los valores de  $\Delta u$  ( $=u-u_0$ ) vs. [SDS], con el objeto de obtener la estequiometría del complejo,  $A = [\beta\text{-CD}]/[\text{SDS}]$ . Los valores de  $A$  obtenidos se resumen en la Tabla 3.3, siendo la estequiometría media del complejo  $\beta$ -CD:SDS aproximadamente 1.26:1, en acuerdo con la bibliografía<sup>5</sup>. Este resultado indica que el complejo  $\beta$ -CD:SDS sigue siendo predominantemente 1:1, aunque la proporción de complejo 2:1 (un 26%) es mayor que en el caso del DTAB (un 8%).

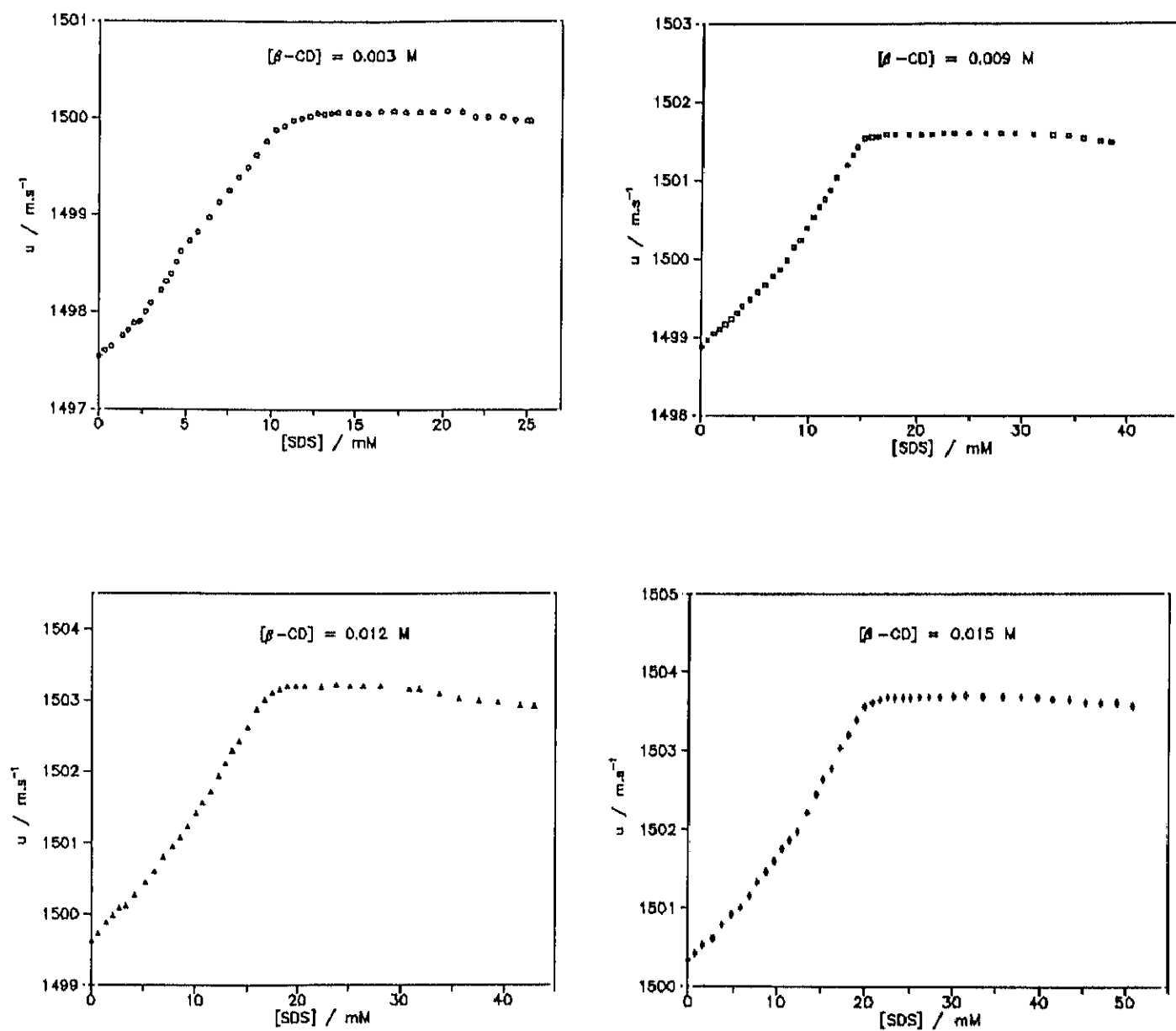


FIGURA 3.9.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de SDS para distintas concentraciones de  $\beta$ -CD.

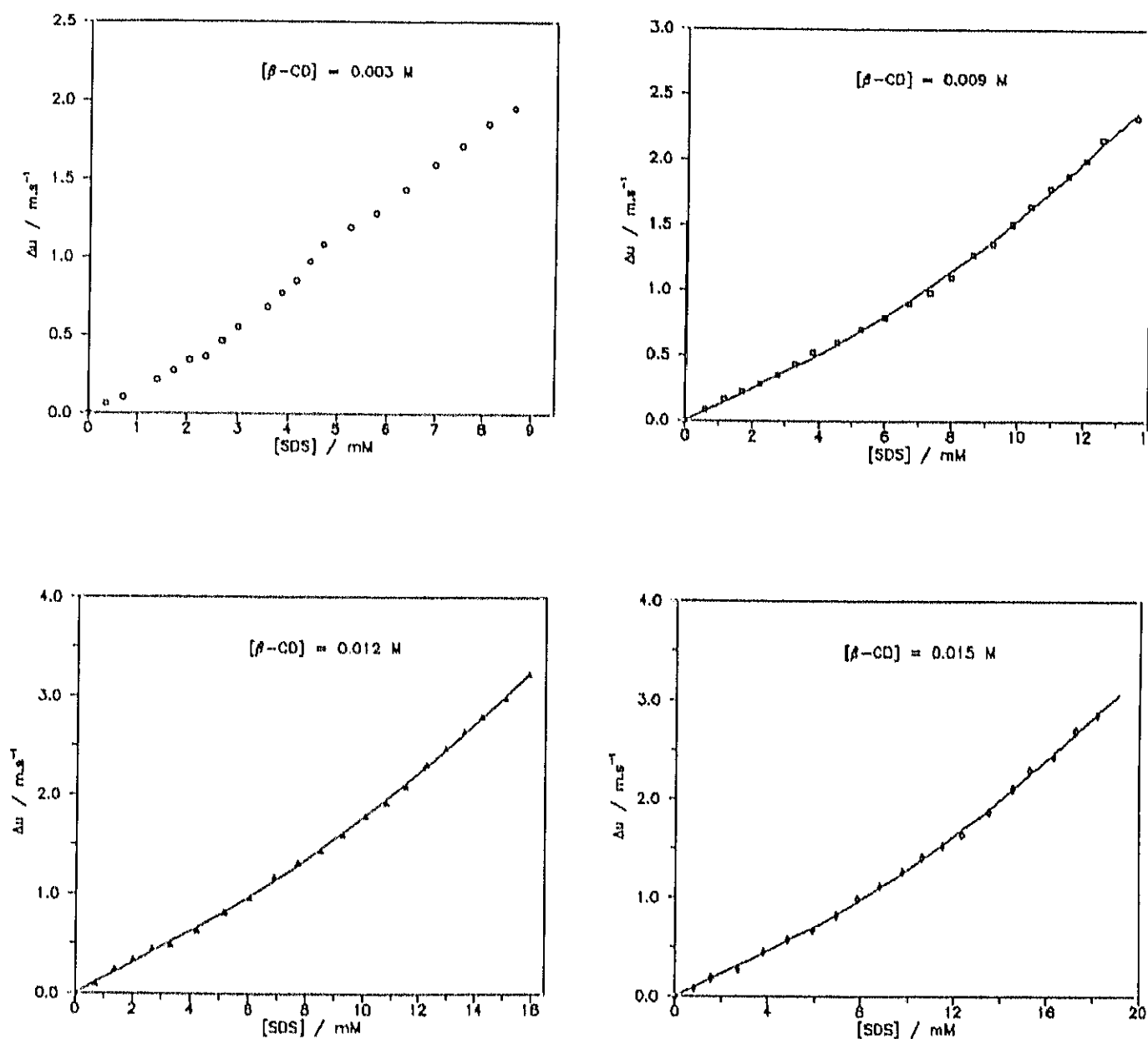


FIGURA 3.10.- Valores de  $\Delta u$  en función de la concentración de SDS para distintas concentraciones de  $\beta$ -CD: los puntos son las medidas experimentales y las líneas son los ajustes según las ecuaciones 1.29 y 3.2.

TABLA 3.3.- Valores de la concentración micelar crítica aparente ( $CMC_1^*$  y  $CMC_2^*$ ),  $[SDS]_f$ , estequiometría del complejo  $\beta$ -CD:SDS (A), pendientes de los tramos post-micelares ( $S_m$ ) y constantes de asociación (K), obtenidos a partir del estudio de  $u$  vs.  $[SDS]$  a  $[\beta$ -CD] constante.

$[\beta$ -CD]	$CMC_1^*$	$[SDS]_f$	$CMC_2^*$	A	$S_m$	K
	mM				$m.s^{-1} . mM^{-1}$	$M^{-1}$
0.000	8.44	8.44	20.8	—	$\approx 0$	—
3.273	10.8	8.24	28.3	1.28	$\approx 0$	—
8.900	15.3	7.84	30.6	1.20	$\approx 0$	557
12.050	17.4	7.66	28.3	1.26	$\approx 0$	414
15.083	20.3	8.57	38.3	1.29	$\approx 0$	526
				$\bar{A}=1.26$		$\bar{K}=500$

C) OBTENCION DE LA  $CMC_{(1,2)}^*$  Y DE LA  $[SDS]_f$ .

En la anterior Figura 3.9 analizada globalmente, una vez que ha sido obtenida la estequiometría del complejo, se observan los mismos cambios en la velocidad del sonido que ya se advertían en el surfactante puro, aunque lógicamente desplazados a mayores concentraciones de SDS.

Procediendo de forma análoga al sistema DTAB +  $\beta$ -CD, es decir, por ajuste de los valores experimentales a dos rectas antes y después de los cambios detectados en la velocidad del sonido, se obtienen las concentraciones micelares críticas aparentes, "primera" y "segunda" ( $CMC_1^*$  y  $CMC_2^*$ ) por intersección de dichas rectas. Mediante la expresión 3.1 se calcula la correspondiente  $[SDS]_f$  una vez formadas las micelas en presencia de la ciclodextrina. Todas estos parámetros se resumen en la Tabla 3.3.

En la Figura 3.11 se representan ambas cantidades,  $CMC_1^*$  y  $[SDS]_f$ , en la zona post-micelar, en función de la  $[\beta\text{-CD}]$ . De nuevo observamos cómo la  $CMC^*$  aumenta linealmente con la concentración de ciclodextrina, si bien en este caso la  $[SDS]_f$  presenta cierta disminución lineal. Ambas rectas convergen, cuando  $[\beta\text{-CD}]$  es cero, a la CMC del surfactante puro ( $8.44 \times 10^{-3}$  M a 298.15 K).

Estos valores de  $CMC^*$  y  $[SDS]_f$  obtenidos a partir del estudio en función de la concentración de surfactante pueden ser y de hecho han sido confirmados por los obtenidos a partir del estudio post-micelar en función de la concentración de ciclodextrina. En este segundo caso, cuyos valores experimentales aparecen en la Figura 3.12, al añadir  $\beta$ -CD se van progresivamente destruyendo las micelas que existían inicialmente, hasta que llega una determinada concentración de ciclodextrina para la cuál deja de haber micelas, momento en el cuál



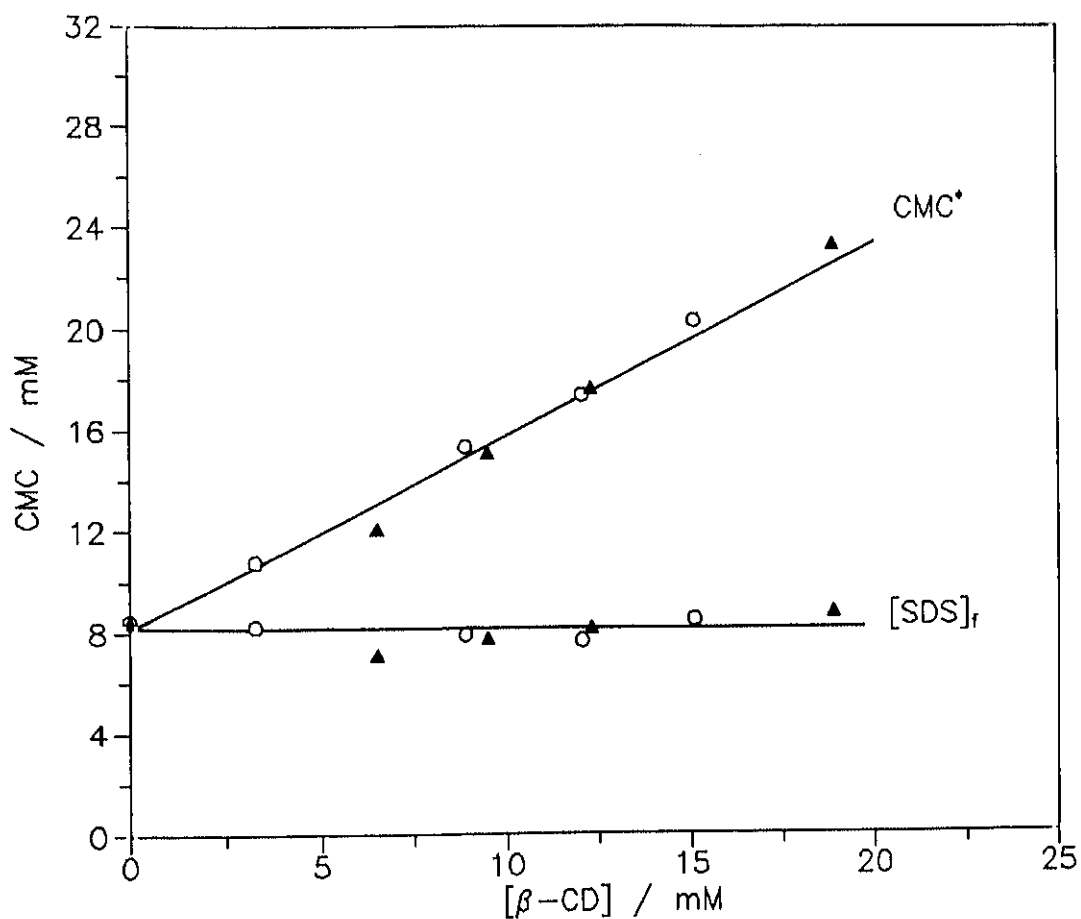


FIGURA 3.11.- Valores de la CMC aparente ( $CMC^*$ ) y real ( $[SDS]_f$ ) en función de la concentración de  $\beta$ -CD: O , obtenidos del estudio de  $u$  vs.  $[SDS]$  a  $[\beta$ -CD] constante; ▲ , obtenidos del estudio de  $u$  vs.  $[\beta$ -CD] a  $[SDS]$  constante en la zona post-micelar.

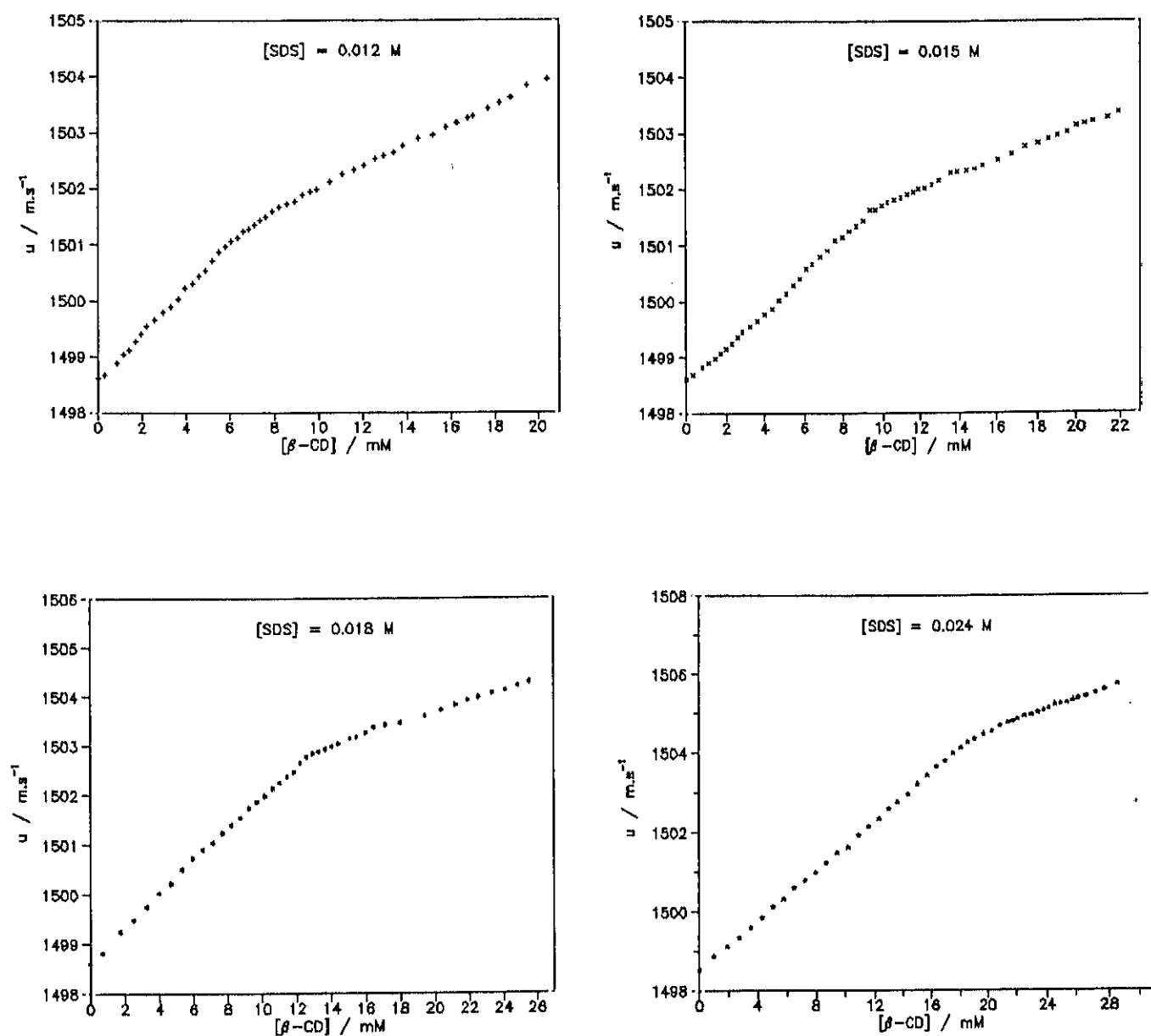


FIGURA 3.12.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de  $\beta$ -CD a  $[\text{SDS}]$  constante en la zona post-micelar a varias concentraciones de SDS.

se advierte un cambio de pendiente en la velocidad del sonido. Los valores de  $CMC^*$  y  $[SDS]_f$ , que han sido obtenidos de la misma forma, se muestran en la Tabla 3.4 y se representan vs.  $[\beta\text{-CD}]$  también en la Figura 3.11. Observamos una buena concordancia entre los valores obtenidos a partir de ambos estudios complementarios.

TABLA 3.4.- Valores de la concentración micelar crítica aparente ( $CMC_i^*$ ) y  $[SDS]_f$  considerando  $A=1.3$  obtenidos a partir del estudio de  $u$  vs.  $[\beta\text{-CD}]$  a  $[SDS]$  constante (zona post-micelar).

$[\beta\text{-CD}]$	$CMC^*$	$[SDS]_f$
	mM	
6.51	12.1	7.11
9.54	15.1	7.76
12.32	17.6	8.17
18.90	23.3	8.78

#### D) OBTENCION DE LA CONSTANTE DE ASOCIACION DEL COMPLEJO, K.

En la Figura 3.13 aparecen los valores experimentales de  $\Delta u$  frente a los calculados de  $f$  (grado de avance) según la expresión 1.29 (para los valores experimentales de  $C_s$ ) y con valores de  $K$  entre 1 y 20000, para el caso en que  $C_h = 0.009$  M, a modo de ejemplo.

Se observa que también en este caso resulta apropiada la dependencia tangencial de  $\Delta u$  con  $f$  propuesta para el caso del DTAB +  $\beta\text{-CD}$  (ecuación 3.2), por lo que se ha procedido de la misma forma para obtener la constante de asociación del complejo  $\beta\text{-CD:SDS}$ .

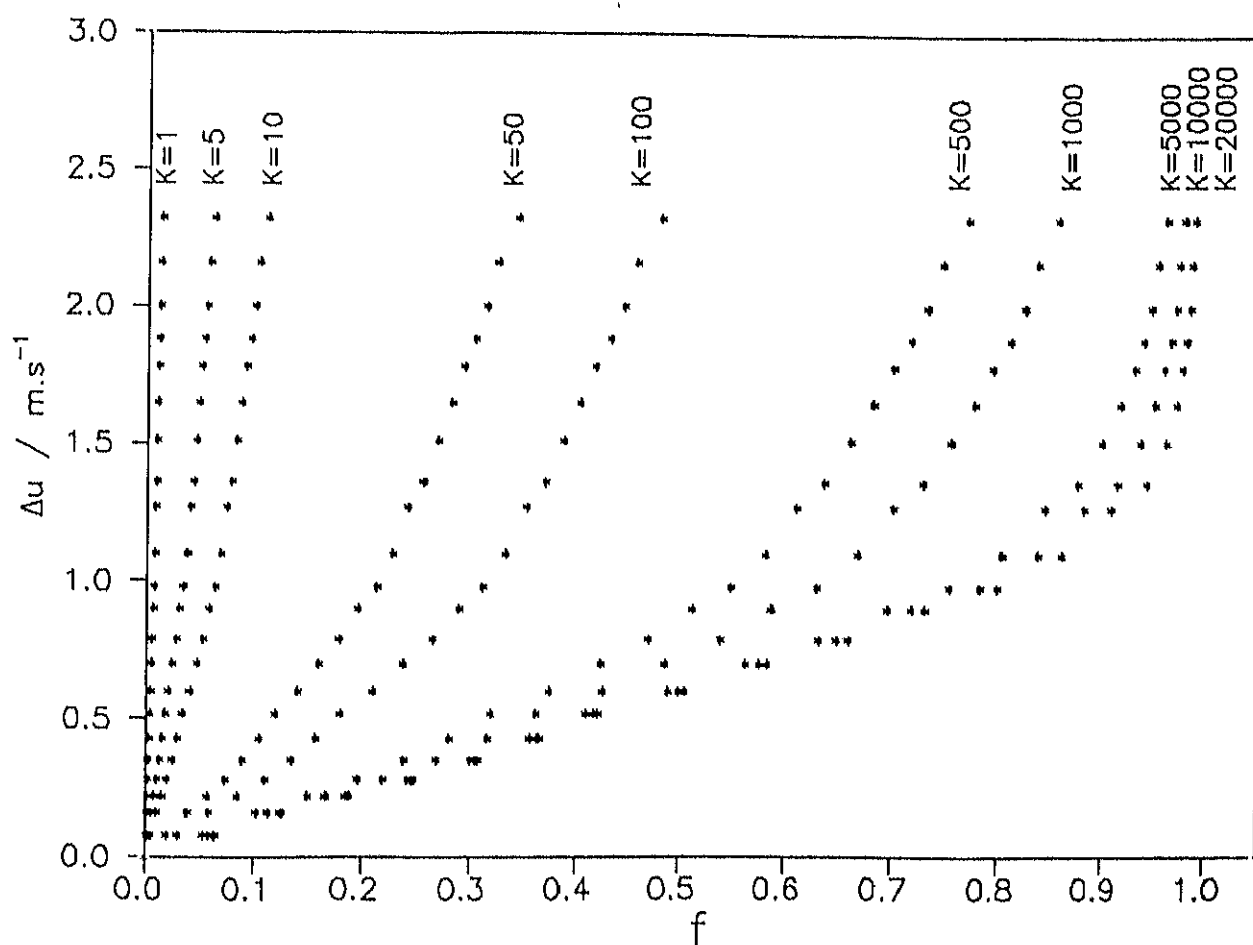


FIGURA 3.13.- Valores de  $\Delta u$  frente al grado de avance  $f$  para varios valores de la constante de asociación  $K$ ,  $C_s = [\text{SDS}]$  variable y  $C_h = [\beta\text{-CD}] = 0.009 \text{ M}$ .

En la Figura 3.10 aparecen las curvas de  $\Delta u$  vs.  $[\text{SDS}]$  calculadas a partir de los correspondientes ajustes no lineales según las expresiones 1.29 y 3.2, junto con los datos experimentales. Los valores de  $K$  ( $\equiv a(1)$ ) obtenidos, se presentan junto con todos los anteriores ( $\text{CMC}_{1,2}$ ,  $\text{CMC}_{1,2}^*$ ,  $A$  y  $[\text{SDS}]_f$ ) en la Tabla 3.3. En la Tabla 3.5 aparece la estadística del ajuste Marquardt para la obtención de la constante  $K$ , cuyo valor medio ha resultado ser  $500 \text{ M}^{-1}$ .

TABLA 3.5.- Estadística del ajuste de  $\Delta u$  vs.  $f$  mediante las expresiones 1.29 y 3.2.

$[\beta\text{-CD}]$ mM	$K \equiv a_1$ $\text{M}^{-1}$	$a_2$	$a_3$	$10^2 \sigma$	$\chi^2$
8.900	557±42	0.86±0.01	1.56±0.02	2.35	121
12.050	414±33	1.50±0.01	1.53±0.02	2.50	132
15.083	526±42	1.33±0.01	1.47±0.02	2.33	109
	$\bar{K}=500\pm100$				

III.2.1.3.- SISTEMA SPFO +  $\beta$ -CD.

Se midieron las siguientes concentraciones a 298.15 K:

ESTUDIO I  $u$  vs.  $[\beta\text{-CD}]$ ZONA PRE-MICELAR

0.000 M SPFO  $\rightarrow \beta\text{-CD}$  PURO  
 0.006 M SPFO  
 0.018 M SPFO

+  $\beta\text{-CD}$

ZONA POST-MICELAR

0.041 M SPFO  
 0.054 M SPFO  
 0.068 M SPFO

+  $\beta\text{-CD}$

ESTUDIO II  $u$  vs.  $[\text{SPFO}]$ 

0.000 M  $\beta\text{-CD} \rightarrow \text{SPFO}$  PURO  
 0.003 M  $\beta\text{-CD}$   
 0.006 M  $\beta\text{-CD}$   
 0.009 M  $\beta\text{-CD}$   
 0.013 M  $\beta\text{-CD}$   
 0.018 M  $\beta\text{-CD}$

+ SPFO

Todos los datos experimentales se resumen en las correspondientes Tablas A.8, A.9 y A.10 en el Apéndice de este trabajo.

## A) OBTENCION DE LA CMC DEL SURFACTANTE PURO.

En la Figura 3.14 se representan los valores de velocidad del sonido vs.  $[\text{SPFO}]$  para el surfactante puro en ausencia de ciclodextrina. De nuevo se puede observar que para una determinada concentración de SPFO, la velocidad del sonido presenta un cambio claro de pendiente, y en este caso también de signo, es decir, pasamos de un aumento lineal de  $u$  con  $[\text{SPFO}]$  antes de la CMC a una disminución lineal de  $u$  con  $[\text{SPFO}]$  después de la CMC, llegando a alcanzar valores inferiores a la velocidad del sonido del agua. Este cambio de signo en la pendiente sólo ha sido observado en este sistema, de los cuatro estudiados.

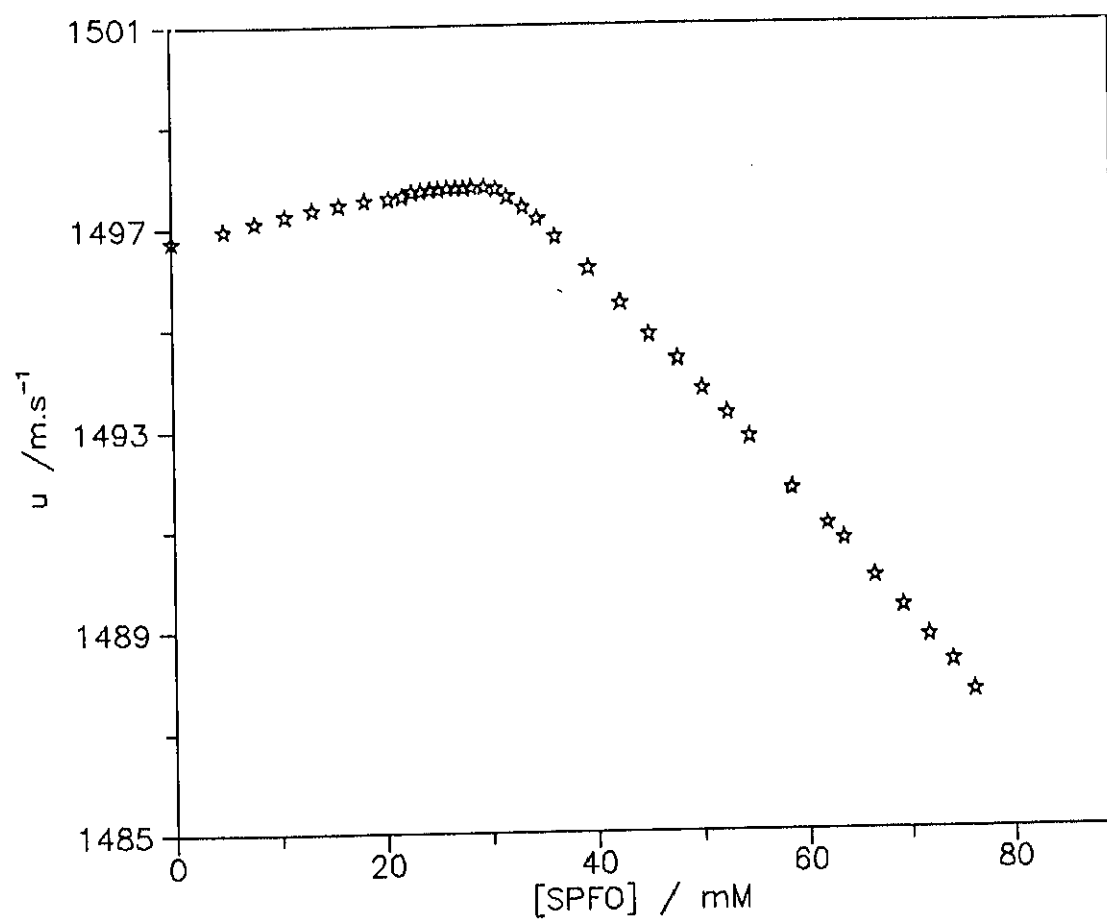


FIGURA 3.14.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de SPFO.

El valor de la CMC obtenido como intersección de las dos rectas a las que los puntos experimentales pueden ser ajustados antes y después del cambio, ha resultado ser  $32.5 \times 10^{-3}$  M a 298.15 K, en aceptable concordancia con la bibliografía<sup>6,7</sup>.

#### B) OBTENCION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO $\beta$ -CD:SPFO.

En los dos sistemas anteriores (DTAB y SDS con  $\beta$ -CD) se ha obtenido la estequiometría del complejo formado, ampliando la zona pre-micelar del estudio de  $u$  vs. [SURFACTANTE] y ajustando a dos rectas los tramos anteriores y posteriores al cambio observado en la velocidad del sonido. Es decir, partiendo de una concentración de ciclodextrina determinada (que se mantiene constante), se va añadiendo surfactante hasta detectar la formación del complejo.

En el presente caso, no podemos obtener la estequiometría a partir del estudio en función de la concentración de SPFO porque no disponemos del suficiente número de puntos en la zona pre-micelar para determinar la estequiometría con la precisión deseada. En las Figura 3.15 aparecen representados todos los datos de  $u$  vs. [SPFO] para todas las series estudiadas. Si se observa con detenimiento la citada zona, es fácil detectar cualitativamente el cambio de  $u$  por formación del complejo  $\beta$ -CD:SPFO, pero para determinar la [SPFO] a la cuál tiene lugar y poder así obtener  $A$  ( $=[\beta\text{-CD}]/[\text{SPFO}]$ ) es necesario recurrir al otro estudio en función de  $[\beta\text{-CD}]$ . Es importante destacar el hecho de que a medida que la CMC del surfactante vaya disminuyendo, aumentará la dificultad para detectar la formación del complejo al añadir surfactante. No ocurre así en el caso complementario, donde en presencia de monómeros en disolución se va añadiendo ciclodextrina. En



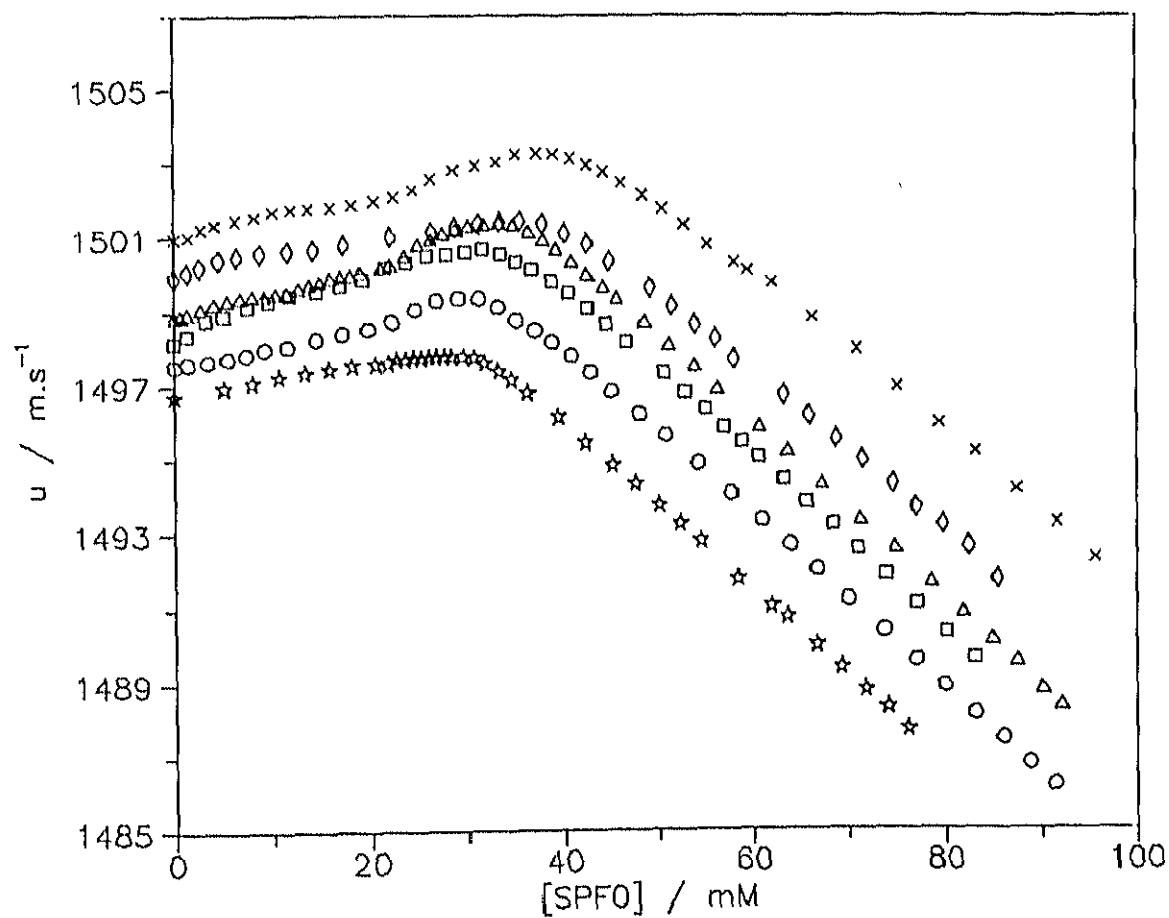


FIGURA 3.15.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de SPFO para distintas concentraciones de  $\beta$ -CD:  $\star$ , 0.000 M;  $\circ$ , 0.003 M;  $\square$ , 0.006 M;  $\triangle$ , 0.009 M;  $\diamond$ , 0.013;  $\times$ , 0.018 M.

la Figura 3.16 aparecen representados los valores de  $u$  vs.  $[\beta\text{-CD}]$  para el sistema en que  $[\text{SPFO}] = 0.006 \text{ M}$  ( $< \text{CMC}$ ). Se puede observar que para  $[\beta\text{-CD}] = 7.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  (obtenido por intersección de las dos rectas a que han sido ajustados los puntos experimentales antes y después del cambio), la velocidad del sonido cambia ligeramente de pendiente. Este cambio corresponde a la formación de complejo, cuya estequiometría será, consecuentemente  $A = 7.55 \times 10^{-3} / 6.18 \times 10^{-3} = 1.22$ , en buen acuerdo con la bibliografía<sup>3</sup>.

Las medidas de velocidad del sonido correspondientes a la curva en que  $[\text{SPFO}] = 0.018 \text{ M}$ , no nos permite obtener ninguna conclusión satisfactoria, por lo que no se incluye en los resultados.

La estequiometría obtenida para el complejo  $\beta\text{-CD}:\text{SPFO}$  (1.22:1) es intermedia entre la hallada para el DTAB (1.08:1) y la del SDS (1.26:1).

#### C) OBTENCION DE LA $\text{CMC}^*$ Y DE LA $[\text{SPFO}]_f$ .

Centrándonos en la Figura 3.15 de una forma global, observamos un cambio en la tendencia de la velocidad del sonido absolutamente análoga al observado para el surfactante puro, aunque lógicamente desplazado a mayores  $[\text{SPFO}]$ . Este cambio corresponde a la  $\text{CMC}^*$  del sistema  $\text{SPFO} + \beta\text{-CD}$ .

Los valores de  $\text{CMC}^*$  y los de  $[\text{SPFO}]_f$ , obtenidos a partir de la expresión 3.1, tomando como  $A=1.22$ , aparecen resumidos en la Tabla 3.6.

En la Figura 3.17, de nuevo se representan los valores de  $\text{CMC}^*$  y  $[\text{SPFO}]_f$  vs.  $[\beta\text{-CD}]$ . Análogamente a los sistemas estudiados anteriormente, observamos cómo la  $\text{CMC}^*$  aumenta con la  $[\beta\text{-CD}]$  mientras

TABLA 3.6.- Valores de la concentración micelar crítica aparente ( $CMC^*$ ),  $[SPFO]_f$  considerando  $A=1.2$  y pendientes de los tramos post-micelares ( $S_m$ ), obtenidos a partir del estudio de  $u$  vs.  $[SPFO]$  a  $[\beta-CD]$  constante.

$[\beta-CD]$	$CMC^*$	$[SPFO]_f$	$S_m$
	mM		$m.g^{-1}.mM^{-1}$
0.000	32.5	32.5	-0.221
3.181	33.1	30.5	-0.232
5.918	34.5	29.6	-0.233
8.834	35.9	28.5	-0.235
13.262	39.6	28.6	-0.214
17.651	41.2	26.5	-0.210

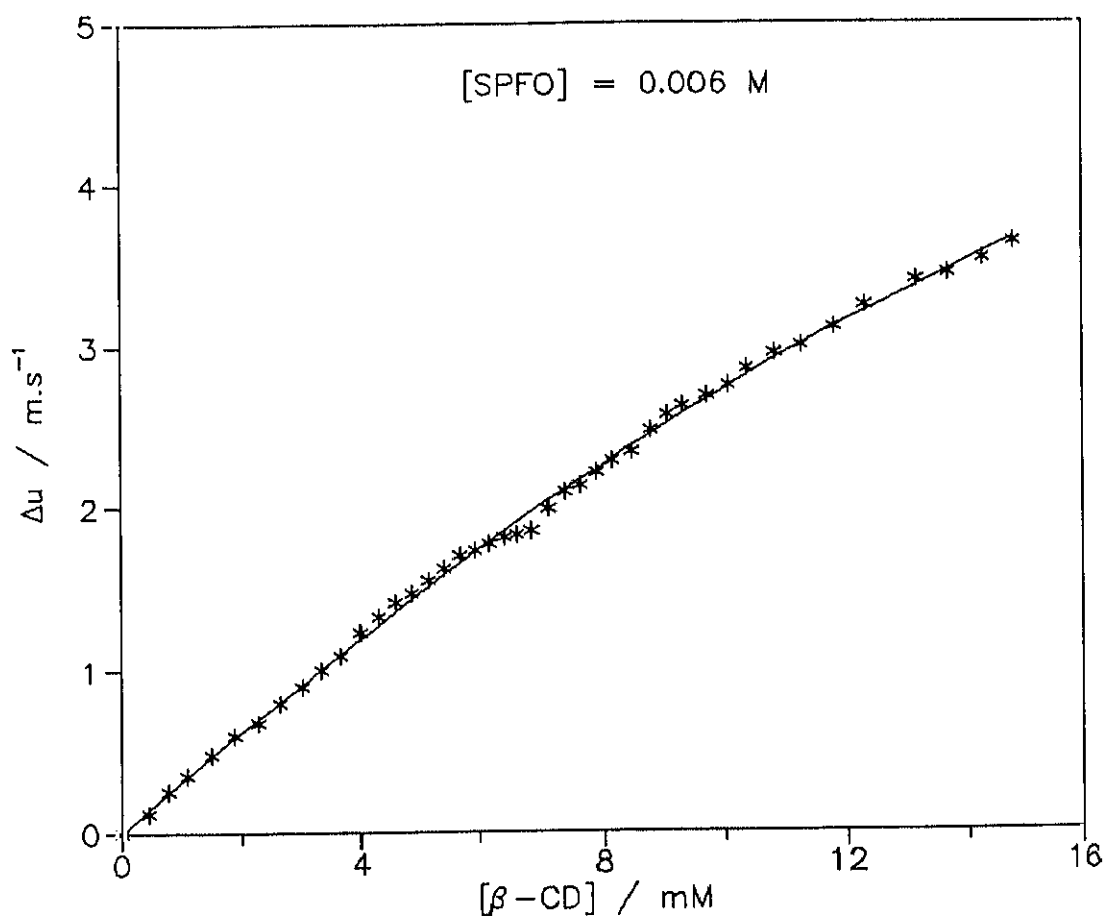


FIGURA 3.16.- Valores de  $\Delta u$  en función de la concentración de  $\beta$ -CD para una concentración de SPFO de 0.006 M: \* , medidas experimentales; — , ajuste según las ecuaciones 1.30 y 3.2.

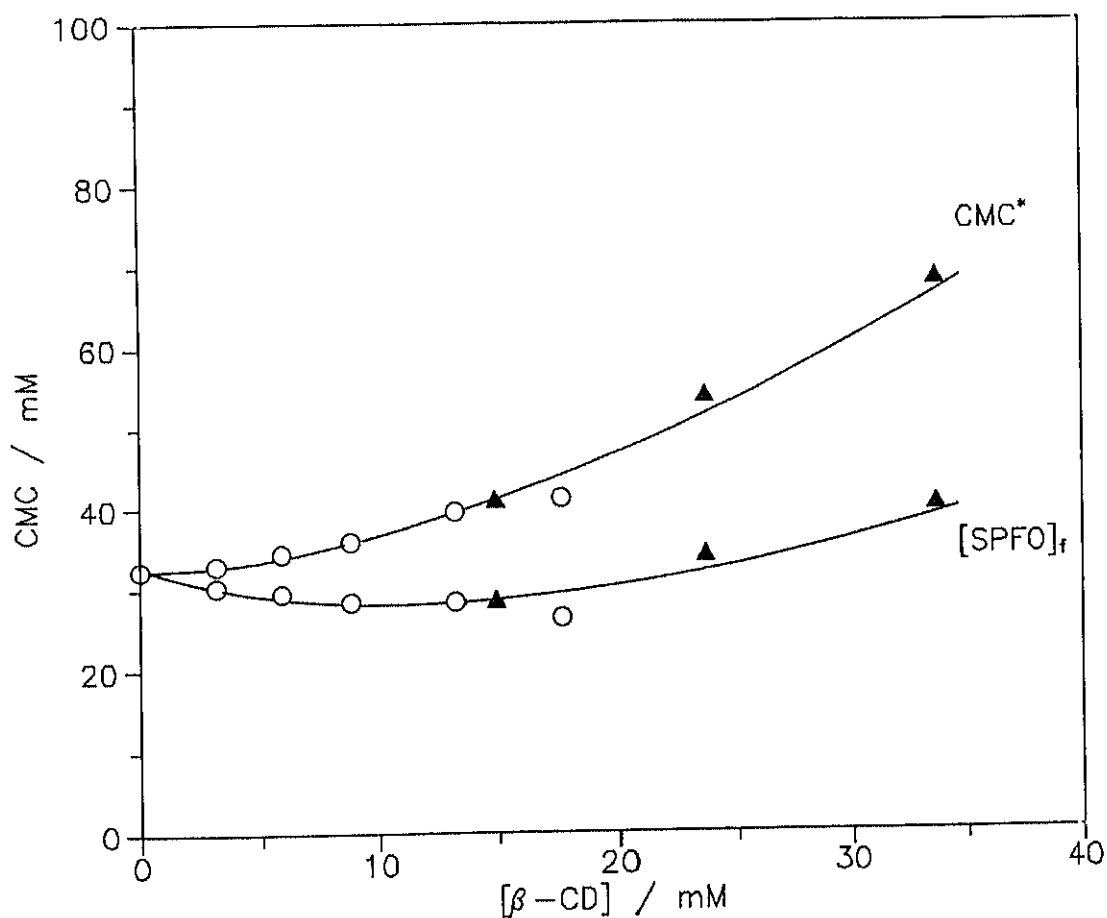


FIGURA 3.17.- Valores de la CMC aparente ( $\text{CMC}^*$ ) y real ( $[\text{SPFO}]_f$ ) en función de la concentración de  $\beta\text{-CD}$ : O, obtenidos del estudio de  $u$  vs.  $[\text{SPFO}]$  a  $[\beta\text{-CD}]$  constante; ▲, obtenidos del estudio de  $u$  vs.  $[\beta\text{-CD}]$  a  $[\text{SPFO}]$  constante en la zona post-micelar.

que  $[\text{SPFO}]_f$  disminuye ligeramente a bajas concentraciones de ciclodextrina, convergiendo ambas líneas en la CMC del surfactante puro,  $32.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  a 298.15 K.

Del estudio post-micelar en función de la concentración de ciclodextrina, tal y como ya se ha hecho en casos anteriores, también se pueden obtener los valores de  $\text{CMC}^*$  y  $[\text{SPFO}]_f$ . La  $\text{CMC}^*$  se obtiene del cambio experimentado por  $u$  cuando todas las micelas presentes son destruidas por adición de ciclodextrina. Los valores de  $[\text{SPFO}]_f$  se obtienen, como siempre, de la expresión 3.1, considerando  $A=1.22$ . En la Figura 3.18 se representan los datos de  $u$  vs.  $[\beta\text{-CD}]$  para las tres series estudiadas bajo estas condiciones. Los valores de  $\text{CMC}^*$  y  $[\text{SPFO}]_f$  obtenidos de este estudio se resumen en la Tabla 3.7 y se representan vs.  $[\beta\text{-CD}]$  en la misma Figura 3.17 con otros símbolos. Es importante resaltar que, la inclusión de estos puntos correspondientes al estudio post-micelar en función de la concentración de ciclodextrina, nos permite movernos hacia una zona de mayor concentración en ciclodextrina. El análisis global de la Figura 3.17 nos indica que la  $\text{CMC}^*$  aumenta con  $[\beta\text{-CD}]$ , más suavemente a bajas concentraciones de ciclodextrina y más acusadamente a concentraciones altas, pudiéndose ajustar los datos a una curva polinómica. Sin embargo, para la magnitud  $[\text{SPFO}]_f$ , si bien se puede advertir cierta disminución cuando la  $[\beta\text{-CD}]$  es baja, al movernos a una zona de mayor concentración de ciclodextrina también aumenta con  $[\beta\text{-CD}]$  de una forma análoga a la  $\text{CMC}^*$ . En el siguiente capítulo, este comportamiento será ampliamente discutido y comparado con el presentado por otros sistemas.

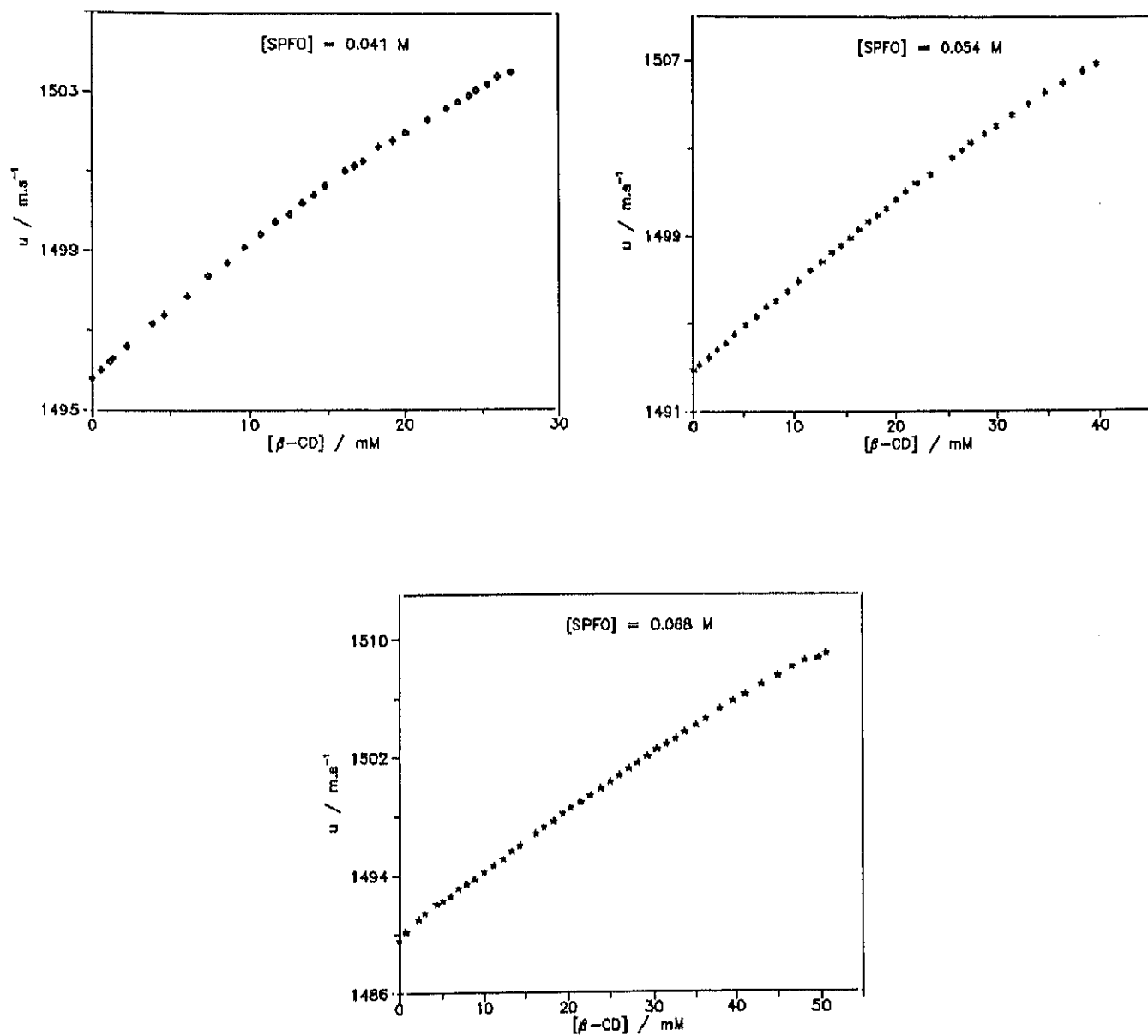


FIGURA 3.18.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de  $\beta$ -CD a [SPFO] constante en la zona post-micelar a varias concentraciones de SPFO.

TABLA 3.7.- Valores de la concentración micelar crítica aparente ( $CMC^*$ ),  $[SPFO]_f$  considerando  $A=1.2$  obtenidos a partir del estudio de  $u$  vs.  $[\beta-CD]$  a  $[SPFO]$  constante (zona post-micelar).

$[\beta-CD]$	$CMC^*$	$[SPFO]_f$
mM		
14.95	41.0	28.6
23.10	53.9	34.2
33.60	68.3	40.3

#### D) OBTENCION DE LA CONSTANTE DE ASOCIACION DEL COMPLEJO, K.

Por la razón apuntada en el apartado anterior, la constante de asociación del complejo  $\beta-CD:SPFO$  en este caso no ha podido ser obtenida del ajuste no lineal de los puntos correspondientes a la zona pre-micelar de la Figura 3.15. Consecuentemente, se ha trabajado con la curva en que  $[SPFO]$  es constante ( $C_s$ ) e igual a 0.006 M y  $[\beta-CD]$  ( $C_h$ ) variable.

En el Capítulo I, se dedujo también la expresión del grado de avance de la reacción de formación del complejo,  $f$ , en función de  $K$ ,  $C_s$  y  $C_h$ , cuando es  $C_s$  la magnitud que se mantiene constante y  $C_h$  la variable (expresión 1.30).

Haciendo uso de dicha expresión y dando valores a  $K$  entre 1 y 20000, en la Figura 3.19 se representa  $\Delta u$  vs.  $f$ . Se observa de nuevo una dependencia tangencial entre ambas variables.

Mediante las expresiones 1.30 y 3.2 ajustamos los puntos



experimentales de  $\Delta u$  vs.  $[\beta\text{-CD}]$ , obteniendo un valor para  $K$  de  $333 \pm 70 \text{ M}^{-1}$ . En la Figura 3.16, aparecen los valores experimentales y la curva calculada a partir del valor de  $K$  dado por el ajuste, siendo aceptable la concordancia entre ambos, como en los sistemas previamente estudiados.

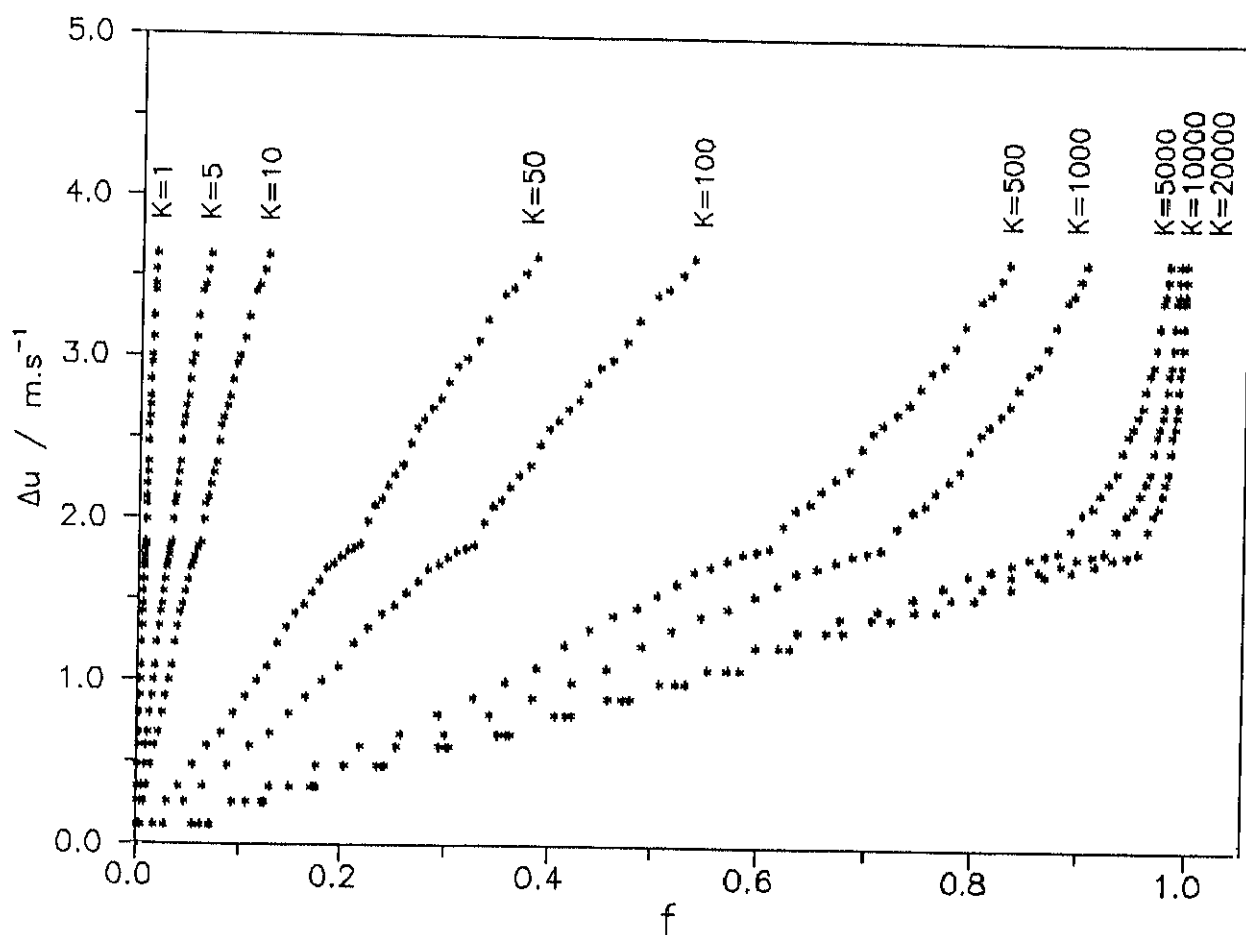


FIGURA 3.19.- Valores de  $\Delta u$  frente al grado de avance  $f$  para varios valores de la constante de asociación  $K$ ,  $C_h = [\beta\text{-CD}]$  variable y  $C_s = [\text{SPFO}] = 0.006 \text{ M}$ .

## III.2.1.4.- SISTEMA CTAB + DIMEB.

Se han medido las concentraciones siguientes a 298.15 K:

ESTUDIO I      u vs. [DIMEB]

<u>ZONA PRE-MICELAR</u>		<u>ZONA POST-MICELAR</u>	
0.0000 M CTAB → DIMEB PURO	+DIMEB	0.0014 M CTAB	+DIMEB
0.0003 M CTAB		0.0018 M CTAB	
0.0004 M CTAB		0.0023 M CTAB	
0.0005 M CTAB		0.0053 M CTAB	
0.0006 M CTAB		0.0097 M CTAB	

ESTUDIO II      u vs. [CTAB]

0.0000 M DIMEB → CTAB PURO	+ CTAB
0.0006 M DIMEB	
0.0012 M DIMEB	
0.0018 M DIMEB	
0.0023 M DIMEB	

Todos los datos experimentales se muestran en las Tablas A.11, A.12 y A.13 del Apéndice de este trabajo.

## A) OBTENCION DE LA CMC DEL SURFACTANTE PURO

En la Figura 3.20 se representan los valores experimentales de u vs. [CTAB] para el surfactante puro en ausencia de ciclodextrina. Tenemos una curva muy similar a la obtenida para el caso del SDS, es decir, un tramo en el que la velocidad del sonido aumenta linealmente con la concentración de surfactante hasta la CMC del mismo, a partir de la cuál se mantiene constante. Procediendo de forma análoga a sistemas anteriormente estudiados se obtuvo dicha CMC, que resultó ser  $7.90 \times 10^{-4}$  M a 298.15 K, en buena concordancia con los datos bibliográficos<sup>8</sup>.

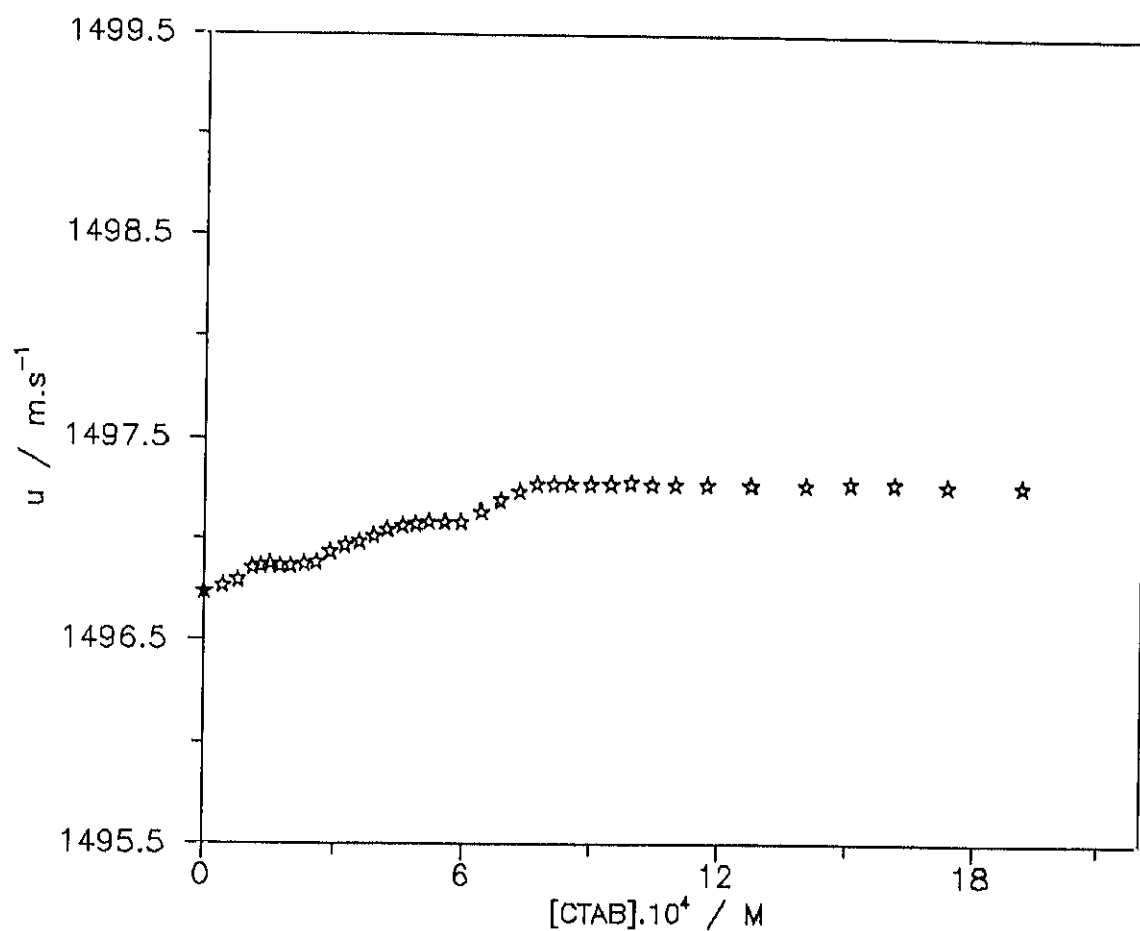


FIGURA 3.20.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de CTAB.

## B) OBTENCION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO.

Ambos estudios, el que se hace en función de la concentración de ciclodextrina y el que se realiza en función de la concentración de surfactante en la zona pre-micelar, arrojan resultados análogos y complementarios a la hora de calcular la estequiometría del complejo.

En la Figura 3.21 se representa  $u$  vs. [CTAB] para todas las series estudiadas en presencia y en ausencia de ciclodextrina.

En la Figura 3.22 se representa  $u$  vs. [DIMEB] para distintas concentraciones constantes de CTAB, todas en la región pre-micelar.

En el primer caso (Figura 3.21) observamos en el tramo pre-micelar dos claros escalones. Así, cuando partimos de una disolución de ciclodextrina determinada y comenzamos a añadir surfactante, vemos inicialmente un cambio en la velocidad del sonido a una concentración de surfactante aproximadamente igual a la mitad de la inicial de ciclodextrina, que se correspondería en principio con la formación de un complejo preferentemente 2:1, en ciclodextrina:surfactante y posteriormente, si seguimos añadiendo surfactante, se advierte otro cambio cuando la concentración de surfactante se iguala prácticamente a la de ciclodextrina, lo cual equivale a afirmar la formación de un complejo fundamentalmente 1:1. Las estequiometrías fueron obtenidas de la forma usual y aparecen resumidas en la Tabla 3.8. En valores medios resultaron ser 2.18:1 y 0.99:1, respectivamente.

Si centramos nuestra atención ahora en el estudio en función de la concentración de ciclodextrina en la zona pre-micelar (Figura 3.22) observamos de nuevo dos cambios evidentes en la magnitud experimental que medimos, la velocidad del sonido; el primero cuando la concentración de ciclodextrina es aproximadamente igual a la inicial

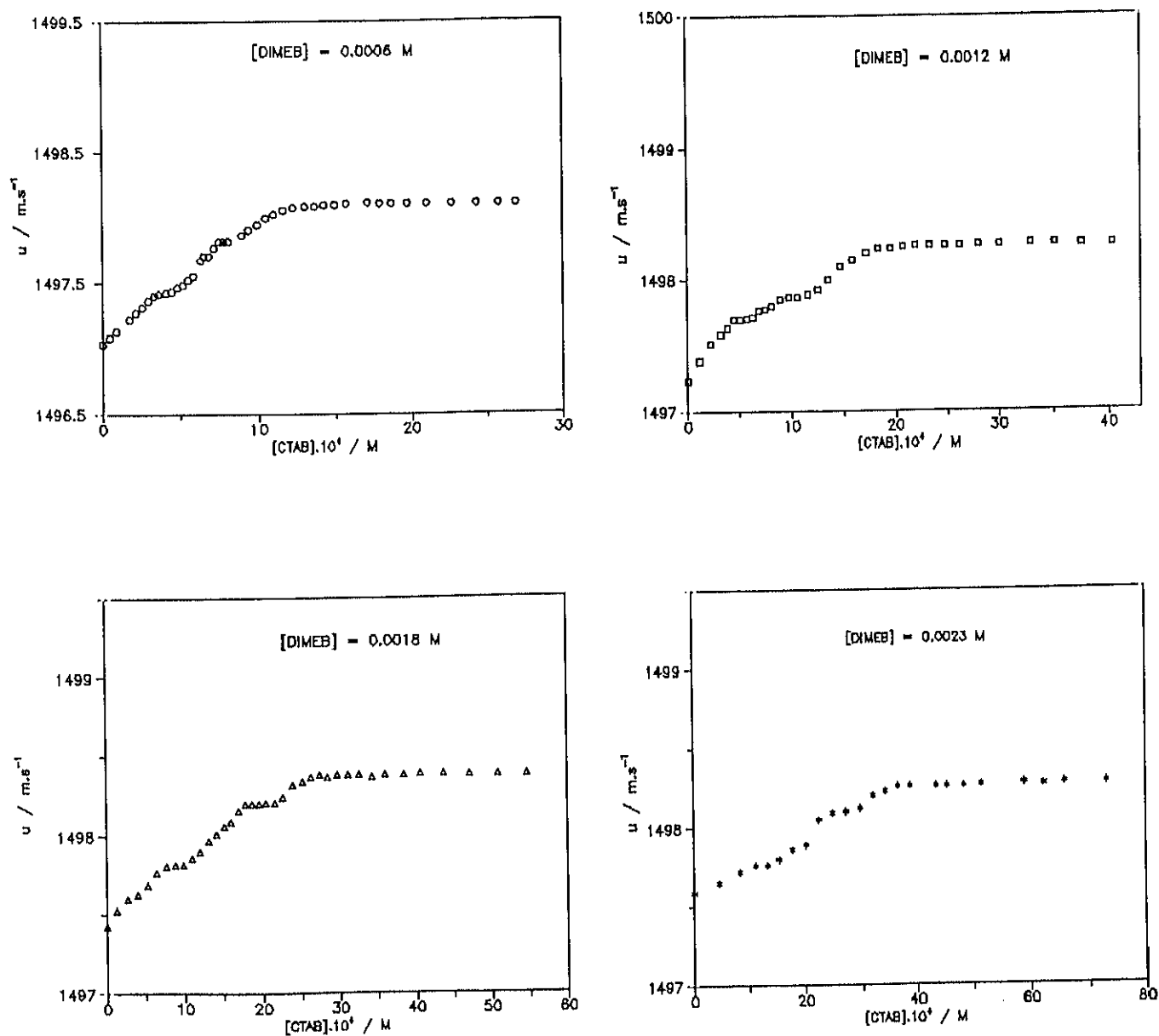


FIGURA 3.21.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de CTAB para distintas concentraciones de DIMEB.

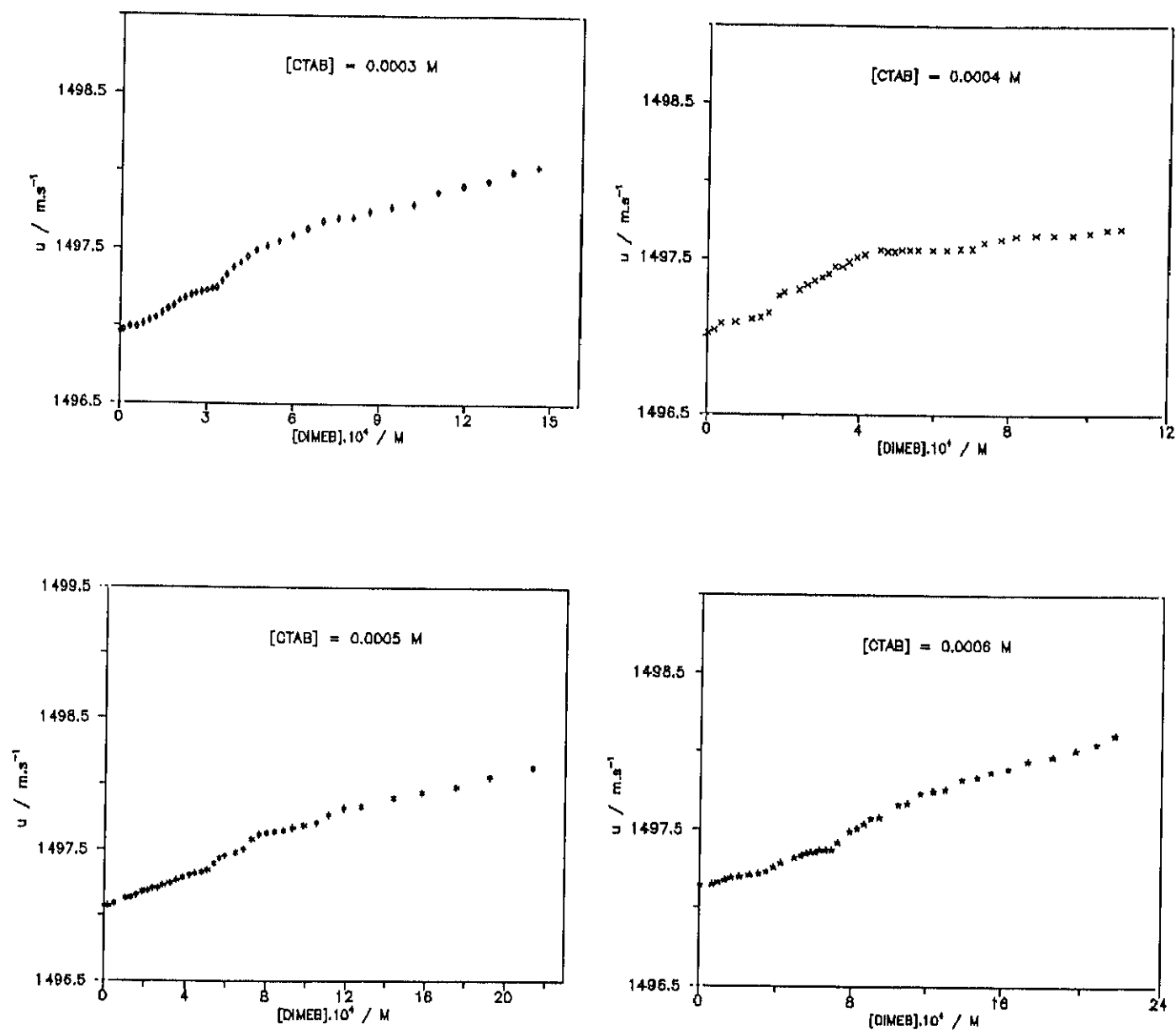


FIGURA 3.22.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de DIMEB para distintas concentraciones de CTAB en la zona pre-micelar.

TABLA 3.8.- Valores de la concentración micelar crítica aparente ( $CMC^*$ ),  $[CTAB]_f$ , estequiometrías de los complejos DIMEB:CTAB (A y A') y pendientes de los tramos post-micelares ( $S_m$ ).

[DIMEB]	$CMC^*$	$[CTAB]_f$	A	A'	$S_m$
	$10^{-4} M$				$m.s^{-1}.mM^{-1}$
0.000	7.90	7.90	—	—	$\approx 0$
6.085	11.30	3.75	1.78	0.81	$\approx 0$
12.061	17.68	8.23	2.62	1.28	$\approx 0$
17.834	25.36	7.22	2.28	0.98	$\approx 0$
22.792	35.56	10.73	2.04	0.92	$\approx 0$
			$\bar{A}=2.18$	$\bar{A}'=0.99$	



de surfactante, que correspondería al complejo 1:1 y el segundo cuando la [DIMEB] dobla aproximadamente la concentración de surfactante, o lo que es lo mismo, cuando el complejo 2:1 se forma. Las estequiometrías medias resultantes (ver Tabla 3.9) fueron 0.91:1 y 1.96:1, en bastante buena concordancia con las obtenidas del estudio anterior.

A la vista de los resultados, parece bastante plausible afirmar que, a diferencia de todos los sistemas anteriormente estudiados, donde tan sólo una estequiometría (1:1) con una mayor o menor presencia de complejo 2:1 es observada, en el caso que nos ocupa en este momento ambas estequiometrías (1:1 y 2:1) son detectadas y determinadas.

TABLA 3.9.- Valores de las estequiometrías de los complejos DIMEB:CTAB obtenidos a partir del estudio de  $u$  vs. [DIMEB] a [CTAB] constante y en la región pre-micelar.

$\frac{[CTAB]}{10^{-4} \text{ M}}$	A	A'
3.113	0.83	2.00
4.146	1.00	—
4.907	0.89	1.92
	$\bar{A}=0.91$	$\bar{A}'=1.96$

C) OBTENCION DE LA  $CMC^*$  Y DE  $[CTAB]_f$ .

Fijando nuestra atención de nuevo en la Figura 3.21 observamos cómo después de los cambios en la velocidad del sonido debidos a la formación de sendos complejos, aparece un tercer cambio más brusco, correspondiente a la  $CMC^*$  del sistema y totalmente análogo a la del surfactante puro. Procediendo de igual forma que en casos anteriores se han determinado estos valores de  $CMC^*$  en cada caso y, haciendo uso de la expresión 3.1, hemos calculado  $[CTAB]_f$  considerando una estequiometría media de  $A=1$ , puesto que sólo podremos tener surfactante libre cuando el segundo complejo se ha formado, en este caso el 1:1.

En la Tabla 3.8 aparecen todas las  $CMC^*$  y las  $[CTAB]_f$  obtenidas, junto con el resto de los parámetros para todas las concentraciones estudiadas.

En la Figura 3.23, como se ha hecho en los otros sistemas, representamos los valores de  $CMC^*$  y  $[CTAB]_f$  en función de la concentración de ciclodextrina y podemos observar con claridad cómo en este caso la  $CMC^*$  sigue aumentando con  $[CD]$ , como cabe esperar, y de la misma forma que en el sistema SPFO +  $\beta$ -CD, no lo hace de forma lineal. Los valores de  $[CTAB]_f$  también se ajustan a una curva, con desviaciones algo mayores y presentando cierta tendencia a aumentar.

Dado el bajísimo valor de la CMC del sistema, estamos trabajando a muy bajas concentraciones; por otra parte, en un rango muy estrecho tenemos dos cambios en lugar de uno. Consecuentemente, la precisión a la hora de detectar cualquier cambio en  $u$  y sobre todo la concentración a que este cambio tiene lugar, disminuye considerablemente con respecto a los otros sistemas estudiados.

Por otra parte, de las cinco curvas medidas en el estudio

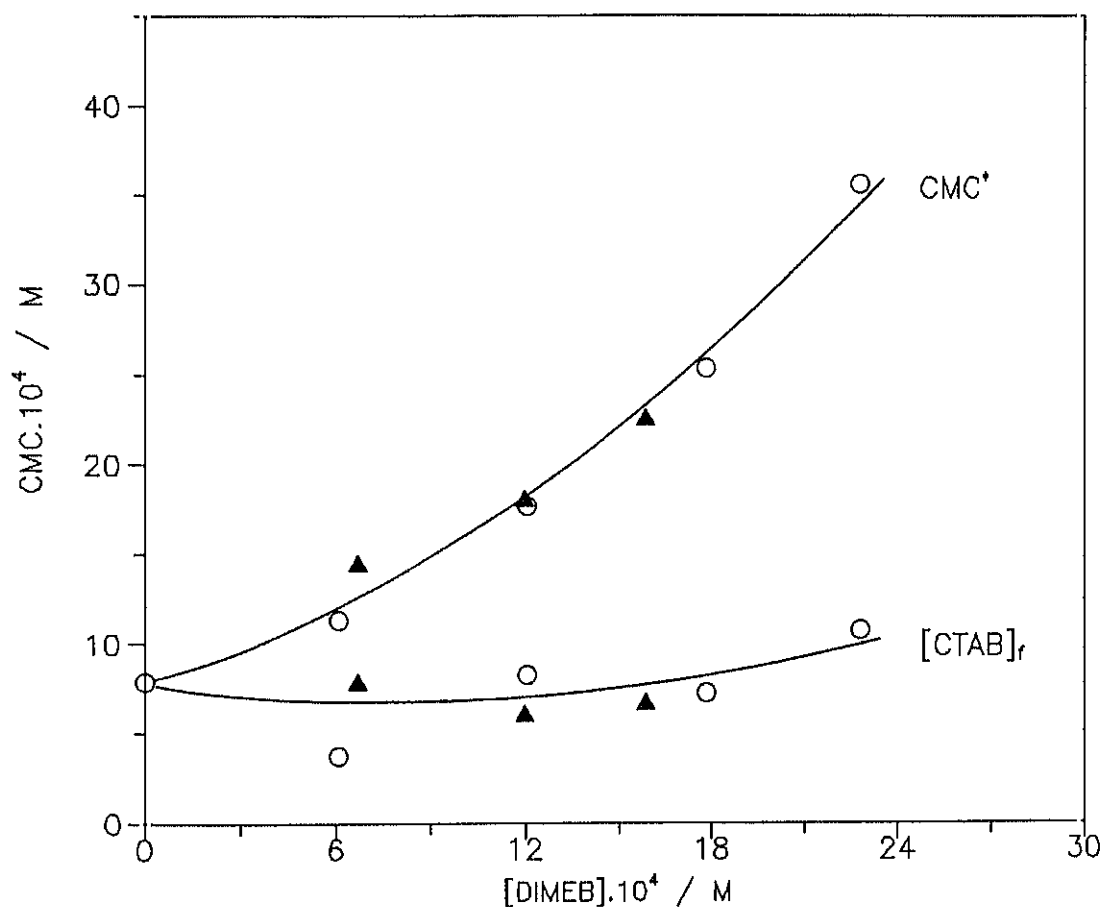


FIGURA 3.23.- Valores de la CMC aparente ( $\text{CMC}^*$ ) y real ( $[\text{CTAB}]_r$ ) en función de la concentración de DIMEB: O, obtenidos del estudio de  $u$  vs.  $[\text{CTAB}]$  a  $[\text{DIMEB}]$  constante; ▲, obtenidos del estudio de  $u$  vs.  $[\text{DIMEB}]$  a  $[\text{CTAB}]$  constante en la zona post-micelar.

post-micelar en función de la concentración de ciclodextrina , sólo las tres primeras (ver Figura 3.24) nos suministran información con respecto a la  $CMC^*$  y de  $[CTAB]_f$ , cuando vamos en el sentido de destrucción de micelas por adición de ciclodextrina al medio. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 3.10 y se representan vs. [DIMEB] en la misma Figura 3.23, obtenida a partir del estudio de  $u$  vs. [CTAB]. Observamos que, excepto el primer punto, de nuevo la concordancia en los resultados obtenidos bien sea formando micelas en presencia de ciclodextrina o destruyéndolas por adición de la misma, es muy buena.

TABLA 3.10.- Valores de la concentración micelar crítica aparente ( $CMC^*$ ),  $[CTAB]_f$  considerando  $A=1.0$  obtenidos a partir del estudio de  $u$  vs. [DIMEB] a [CTAB] constante (zona post-micelar).

[DIMEB]	$CMC^*$	$[CTAB]_f$
	$10^{-4} M$	
6.70	14.6	7.9
11.97	18.1	6.1
15.85	22.6	6.8

Las dos últimas concentraciones medidas en este estudio, cuando  $[CTAB] = 0.0053 M$  y  $0.0097 M$  (ver Figura 3.25), sólo nos suministran cierta información sobre la estequiometría del complejo presente, puesto que por estar tan alejados de la  $CMC$  del CTAB puro, la concentración de CTAB libre en la zona post-micelar es muy pequeña

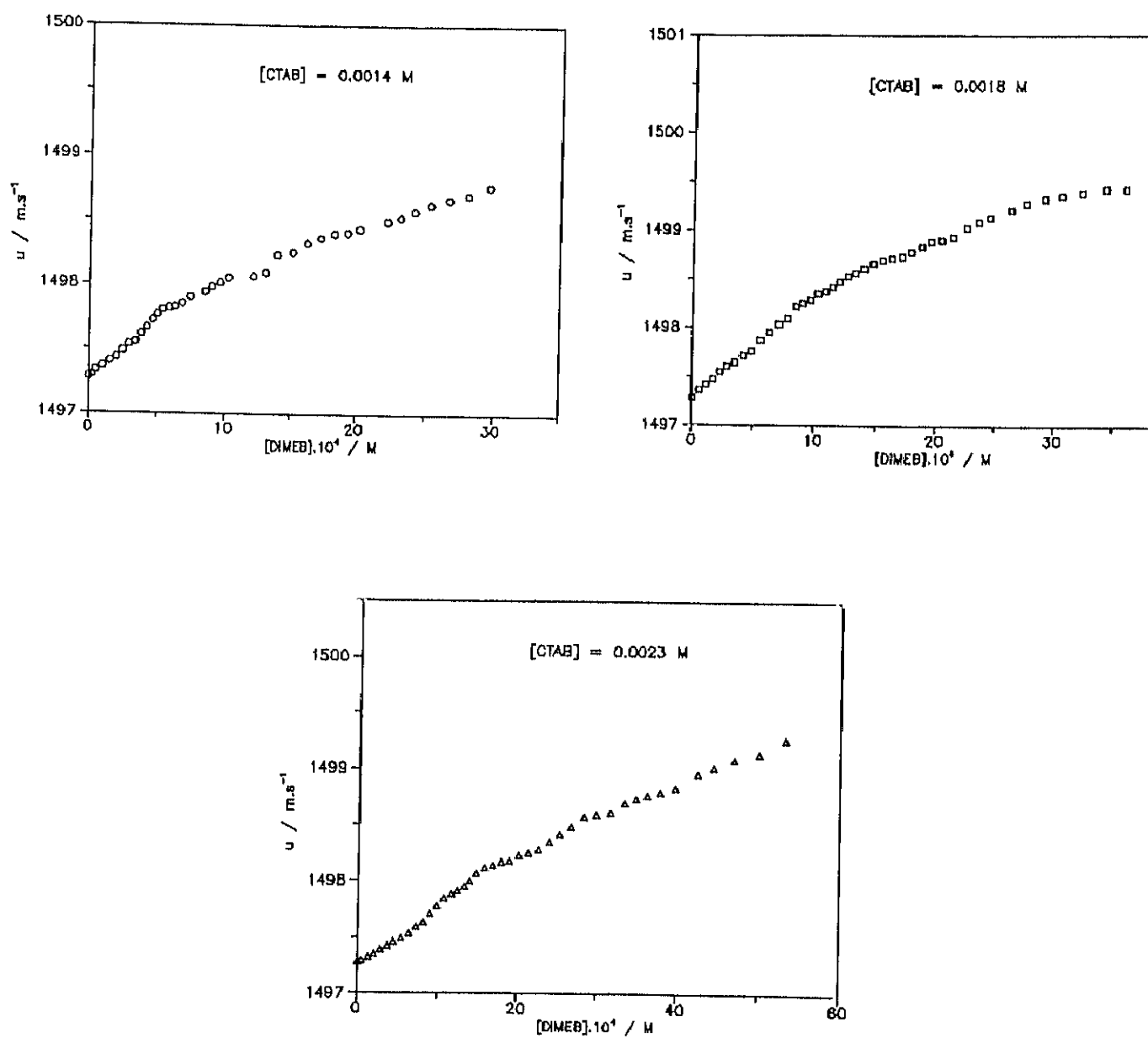


FIGURA 3.24.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de DIMEB para distintas concentraciones de CTAB en la zona post-micelar.

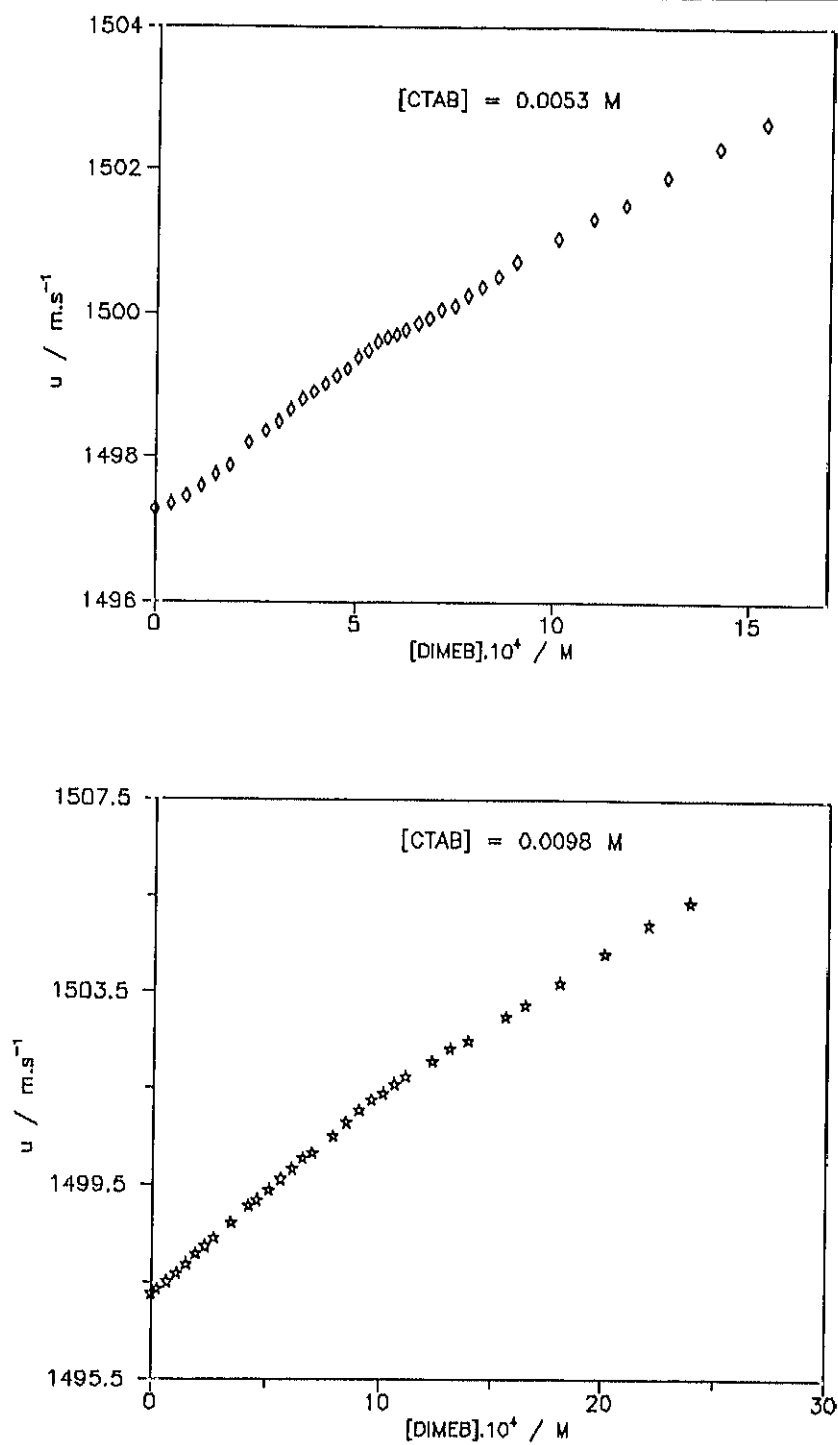


FIGURA 3.25.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de DIMEB para distintas concentraciones de CTAB en la zona post-micelar.

(especialmente en la concentración más alta), estando casi todo el surfactante presente en forma de complejo. Observamos un sólo corte en u en sendas gráficas a  $[DIMEB]=55.6 \times 10^{-4}$  M y  $[DIMEB]=98.5 \times 10^{-4}$  M respectivamente, valores que se corresponden aproximadamente con estequiometrías de  $[DIMEB]/[CTAB] = 55.6 \times 10^{-4}/53.0 \times 10^{-4} = 1.05$  y  $[DIMEB]/[CTAB] = 98.5 \times 10^{-4}/97.1 \times 10^{-4} = 1.01$  respectivamente.

#### D) OBTENCION DE LA CONSTANTE DE ASOCIACION DEL COMPLEJO, K.

En este caso, y por el momento, no hemos obtenido resultados satisfactorios para la constante K, ya que el esquema de un sólo paso para la formación del complejo SCD propuesto para todos los casos anteriores no tiene validez desde el momento en que aceptamos la formación de un complejo 2:1. Consecuentemente, tampoco son aplicables las expresiones 1.29 y 1.30, ni la funcionalidad de tangente para  $\Delta u$  vs. f (expresión 3.2).

No obstante y analizando el problema bajo el mismo punto de vista, se ha propuesto un mecanismo de reacción en dos y tres pasos para explicar la formación de dos complejos 2:1 y 1:1 o viceversa según los casos. Ello nos lleva a sendas expresiones de K en función de  $C_s$ ,  $C_h$  y f. Al no ser posible encontrar una expresión analítica de f en función de K,  $C_s$  y  $C_h$ , ha sido necesario utilizar un método numérico para determinar f en cada caso. Ahora bien, dadas las concentraciones tan pequeñas en que nos movemos, todavía no se han podido obtener constantes K razonables.

### III.2.2.- MEDIDAS DE ABSORCION ULTRASONICA.

Se ha medido la absorción ultrasónica a 298.15 K de los siguientes sistemas:

- 1) DTAB +  $\beta$ -CD
- 2) SPFO +  $\beta$ -CD
- 3) CTAB + DIMEB

Para todos los sistemas medidos, el estudio de absorción ultrasónica se ha estructurado en tres partes:

A) Se mantiene constante la concentración de surfactante y se varía la concentración de ciclodextrina de tal forma que, según sea ésta última, tendremos (o no) micelas en presencia de una cantidad variable de complejo. Se observa de esta forma cómo varían las amplitudes y las frecuencias de relajación con la [CD] en presencia de micelas y para una determinada concentración de complejo.

B) Se mantiene constante la concentración de ciclodextrina y se varía la de surfactante. Obtendremos información de los parámetros de la relajación o relajaciones característicos del surfactante, por supuesto en presencia de una cantidad fija de complejo.

C) Por último, se miden distintas mezclas equimolares de surfactante y ciclodextrina, es decir, se analiza el espectro de relajación ultrasónica para el complejo a distintas concentraciones.

Con estos tres estudios complementarios y teniendo presente siempre los datos aportados por la literatura para las ciclodextrinas puras<sup>9,10</sup>, cabe esperar que las relajaciones existentes en cada sistema queden perfectamente caracterizadas y asignadas, suministrando de esta forma una información muy valiosa del comportamiento dinámico del sistema.

Es importante resaltar el hecho de que en este caso, al contrario



que con velocidad del sonido, no se mide en función de la concentración, es decir, cada una de las concentraciones representa una curva de  $\log \alpha/f^2$  vs.  $\log f$ .

Por último, todas las tablas de datos experimentales presentan las absorciones medidas tanto con la técnica Eggers (intervalo 0.8-8 MHz) como con la de pulsos (intervalo 10-210 MHz) de forma conjunta para cada curva de absorción.

Los datos experimentales han sido ajustados con un algoritmo Marquardt a la expresión (1.51):

$$\alpha/f^2 = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{1 + (f/f_{r1})^2} + B$$

donde  $A_i$  y  $f_{r1}$  se corresponden con las amplitudes y frecuencias de relajación para cada sistema y B representa el término correspondiente a la absorción clásica.

III.2.2.1.- SISTEMA DTAB +  $\beta$ -CD.

Se han medido las siguientes concentraciones a 298.15 K:

A)	0.000 M $\beta$ -CD $\rightarrow$ DTAB PURO	+ 0.120 M DTAB
	0.012 M $\beta$ -CD	
	0.021 M $\beta$ -CD	
	0.032 M $\beta$ -CD	
	0.052 M $\beta$ -CD	
	0.061 M $\beta$ -CD	
	0.089 M $\beta$ -CD	

B)	0.009 M DTAB	+ 0.017 M $\beta$ -CD
	0.075 M DTAB	
	0.100 M DTAB	
	0.133 M DTAB	
	0.156 M DTAB	
	0.258 M DTAB	

C)	0.120 M DTAB + 0.120 M $\beta$ -CD
	0.060 M DTAB + 0.060 M $\beta$ -CD

Las medidas experimentales se muestran en las Tablas B.1-B.4 del Apéndice.

En las Figuras 3.26-3.29 se representan los valores experimentales de  $\log \alpha/f^2$  vs.  $\log f$  medidos para este sistema con las técnicas Eggers y de pulsos ampliamente descritas en el Capítulo anterior.

En la Tabla 3.11 aparecen esquematizados todos los parámetros de ajuste  $A_1$ ,  $f_{r1}$  y B, así como los valores de  $\chi^2$  resultantes del ajuste no lineal (según la ecuación 1.51) de los datos experimentales de absorción ultrasónica en función de la frecuencia para las distintas concentraciones medidas. También se muestran las concentraciones de  $\beta$ -CD, de DTAB y la concentración de micelas, que viene dada por la expresión,

TABLA 3.11.- Estadística del ajuste de los datos de absorción ultrasónica para el sistema DTAB +  $\beta$ -CD según la expresión 1.51.

$[\beta\text{-CD}]$	$[\text{DTAB}]_{\text{tot}}$	$C_m$	$A_1$	$f_{r1}$	$A_2$	$f_{r2}$	$A_3$	$f_{r3}$	B	$\chi^2$
M										
0.000	0.120	0.058	1167	1.36	—	—	—	—	25	0.23
0.017	0.258	0.179	1033	0.92	—	—	483	6.9	29	1.37
0.017	0.156	0.077	1817	0.90	—	—	267	6.0	27	1.37
0.017	0.133	0.054	3360	0.69	—	—	80	13	29	1.37
0.012	0.120	0.047	2529	0.74	—	—	35	21	27	1.40
0.021	0.120	0.037	2856	0.69	—	—	36	29	25	1.71
0.032	0.120	0.026	4013	0.52	—	—	62	18	27	1.68
0.017	0.100	0.021	6990	0.28	—	—	86	17	26	1.37
0.052	0.120	0.006	9900	0.18	55	11	65	22	30	1.44
0.061	0.120	0.000	10243	0.15	57	5.6	79	19	28	2.31
0.089	0.120	0.000	—	—	333	1.8	97	17	31	1.25
0.017	0.075	0.000	—	—	107	0.52	25	16	26	0.84
0.120	0.120	0.000	—	—	2055	0.82	133	22	32	1.37
0.060	0.060	0.000	—	—	1290	0.63	36	24	27	1.59

UNIDADES:  $A_i$ :  $10^{-17}$  Np.s<sup>2</sup>.cm<sup>-1</sup>;  $f_r$ : MHz.

$$\begin{aligned}
 C_m &= [\text{DTAB}]_{\text{tot}} - [\text{DTAB}]_f - [\text{DTAB}]_{\text{asoc}} = \\
 &= [\text{DTAB}]_{\text{tot}} - \text{CMC} - [\beta\text{-CD}]/A
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

Para aquellos casos que presenten más de una relajación, se ha ajustado a un número de relajaciones tal que  $\chi^2$  sea mínimo y los valores de los residuos para  $\alpha/f^2$  se distribuyan aleatoriamente. Las líneas sólidas que aparecen en las Figuras 3.26-3.29 sobre los datos experimentales en cada caso, se corresponden con los valores de  $\alpha/f^2$  calculados a partir de la expresión 1.51 y con los parámetros  $A_1$ ,  $f_{r1}$  y B obtenidos.

Es importante resaltar que alguna de las frecuencias de relajación calculadas caen fuera del rango experimental de frecuencias estudiado y, por tanto, están afectadas de una imprecisión mayor de la esperada.

La Figura 3.26 muestra la variación de la absorción ultrasónica, expresada como  $\alpha/f^2$ , con la frecuencia para todos aquellos casos en que la concentración de DTAB se ha mantenido constante en 0.120 M y la de ciclodextrina se ha variado entre 0.000 M (DTAB puro) y 0.052 M. Es decir, para aquellos casos en que existen micelas en disolución en presencia de una determinada cantidad de complejo  $\beta\text{-CD}:\text{DTAB}$ . Se puede observar un ligero aumento de la absorción en la zona de 10-60 MHz a medida que aumenta la concentración de ciclodextrina. Además, para las soluciones en que  $[\beta\text{-CD}] < 0.052$  M, la absorción en el rango de 0.8-10 MHz es mayor que para la solución en que  $[\beta\text{-CD}] = 0.052$  M.

La Figura 3.27 muestra la variación de  $\alpha/f^2$  para aquellas soluciones que contienen 0.120 M y  $0.062 < [\beta\text{-CD}] < 0.120$  M, es decir, para los casos en las micelas ya han desaparecido del seno de la

disolución por formación de complejo con la ciclodextrina. Se observa cómo a medida que la concentración de ciclodextrina aumenta, la absorción también lo hace en el intervalo de 10-60 MHz. Análogamente, también aumenta la absorción en el intervalo 0.8-10 MHz, en contraste con las curvas de la Figura 3.26 que mostraban un ligerísimo aumento de  $\alpha/f^2$  en este rango y bajo las mismas condiciones. Este hecho implica que hay un cambio en el mecanismo de relajación responsable de este comportamiento para concentraciones de ciclodextrina mayores de 0.052 M.

La Figura 3.28 muestra el espectro de absorción de aquellas soluciones en que se ha mantenido constante la concentración de ciclodextrina en 0.017 M y se ha ido variando la concentración de DTAB. Es importante resaltar la gran dependencia de la absorción ultrasónica de estas soluciones en el intervalo 0.8-10 MHz con la concentración de surfactante. A estas concentraciones, excepto para la solución en que [DTAB] = 0.075 M, existen micelas en la disolución. Este comportamiento, por tanto, contrasta enormemente con el presentado en la Figura 3.26 donde también había micelas pero a distintas concentraciones de ciclodextrina y por tanto de complejo. De acuerdo con esto se podría decir, en principio que la absorción ultrasónica en este rango de frecuencias parece verse poco afectada por la  $[\beta\text{-CD}]$ .

Por último, en la Figura 3.29 se presenta el espectro de relajación ultrasónica para aquellas soluciones en que la [DTAB] es igual a  $[\beta\text{-CD}]$ . En esencia, estas curvas representan el espectro de relajación de complejos 1:1 a dos concentraciones diferentes. Como cabía esperar, son paralelas y próximas entre sí, mostrando mayor absorción la de mayor concentración de complejo (0.120 M). Ello indica

que el mecanismo de relajación presente es análogo en los dos casos, aumentando la amplitud de la relajación a medida que aumenta la concentración de complejo 1:1.

Como se puede observar en la Tabla 3.11, excepto para el DTAB puro, en el que sólo se observa una relajación, y para las dos soluciones que están en el límite de existencia de micelas, para las que se han encontrado tres relajaciones, el resto de los casos han presentado dos procesos de relajación. La asignación de dichas frecuencias, así como su análisis y justificación teórica serán ampliamente tratados en el Capítulo siguiente.

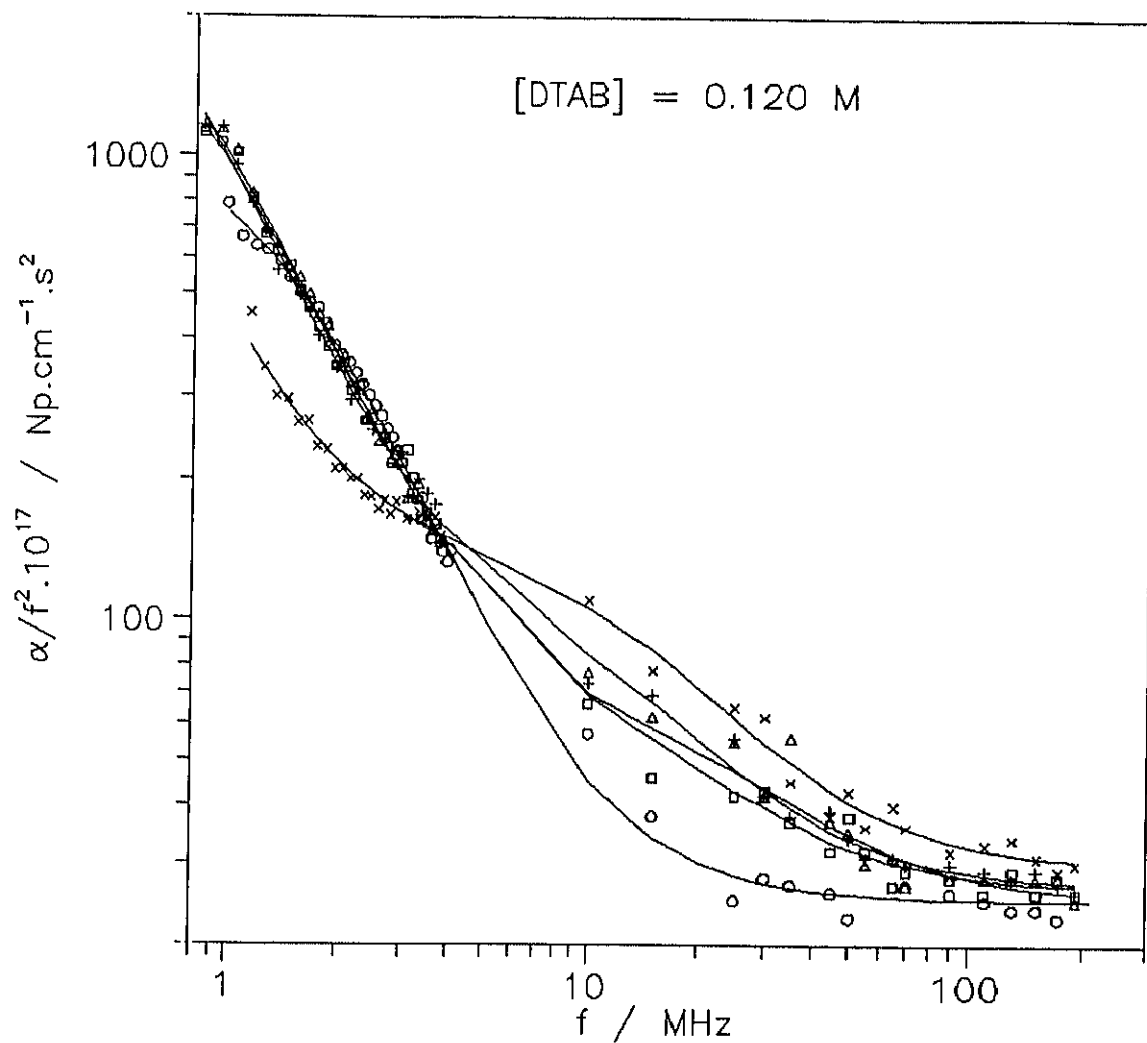


FIGURA 3.26.- Valores de  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia  $f$  a  $[\text{DTAB}] = 0.120 \text{ M}$  a varias concentraciones de  $\beta\text{-CD}$ :  $\circ$ ,  $0.000 \text{ M}$ ;  $\square$ ,  $0.012 \text{ M}$ ;  $\triangle$ ,  $0.021 \text{ M}$ ;  $+$ ,  $0.032 \text{ M}$ ;  $\times$ ,  $0.052 \text{ M}$ .

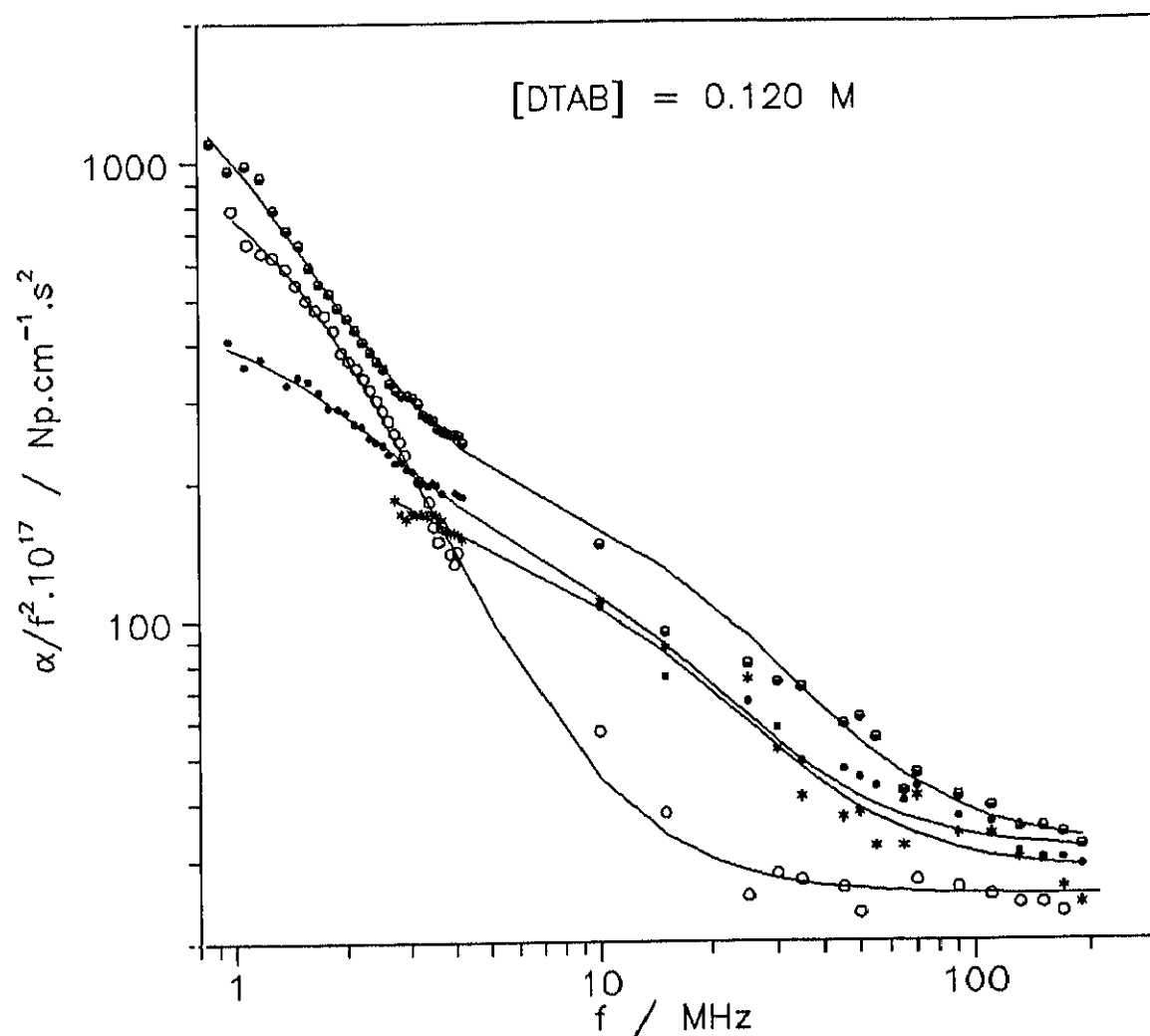


FIGURA 3.27.- Valores de  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia  $f$  a  $[\text{DTAB}] = 0.120 \text{ M}$  a varias concentraciones de  $\beta\text{-CD}$ :  $\circ$  , 0.000 M; \* , 0.061 M;  $\bullet$  , 0.089 M;  $\odot$  , 0.120 M.



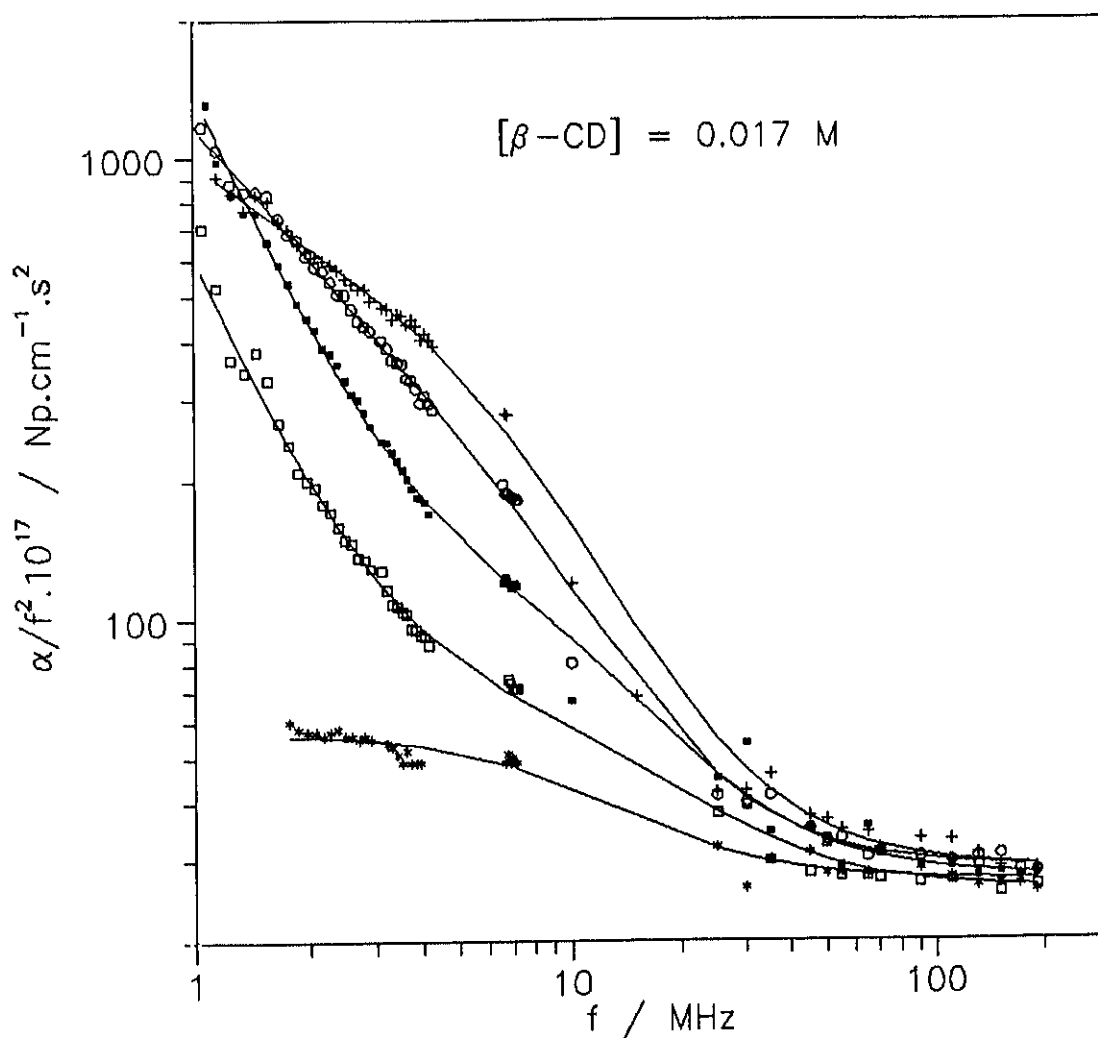


FIGURA 3.28.- Valores de  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia  $f$  a  $[\beta\text{-CD}] = 0.017 \text{ M}$  a varias concentraciones de DTAB:  $\ast$ , 0.075 M;  $\square$ , 0.100 M;  $\blacksquare$ , 0.133 M;  $\circ$ , 0.156 M;  $+$ , 0.258 M.

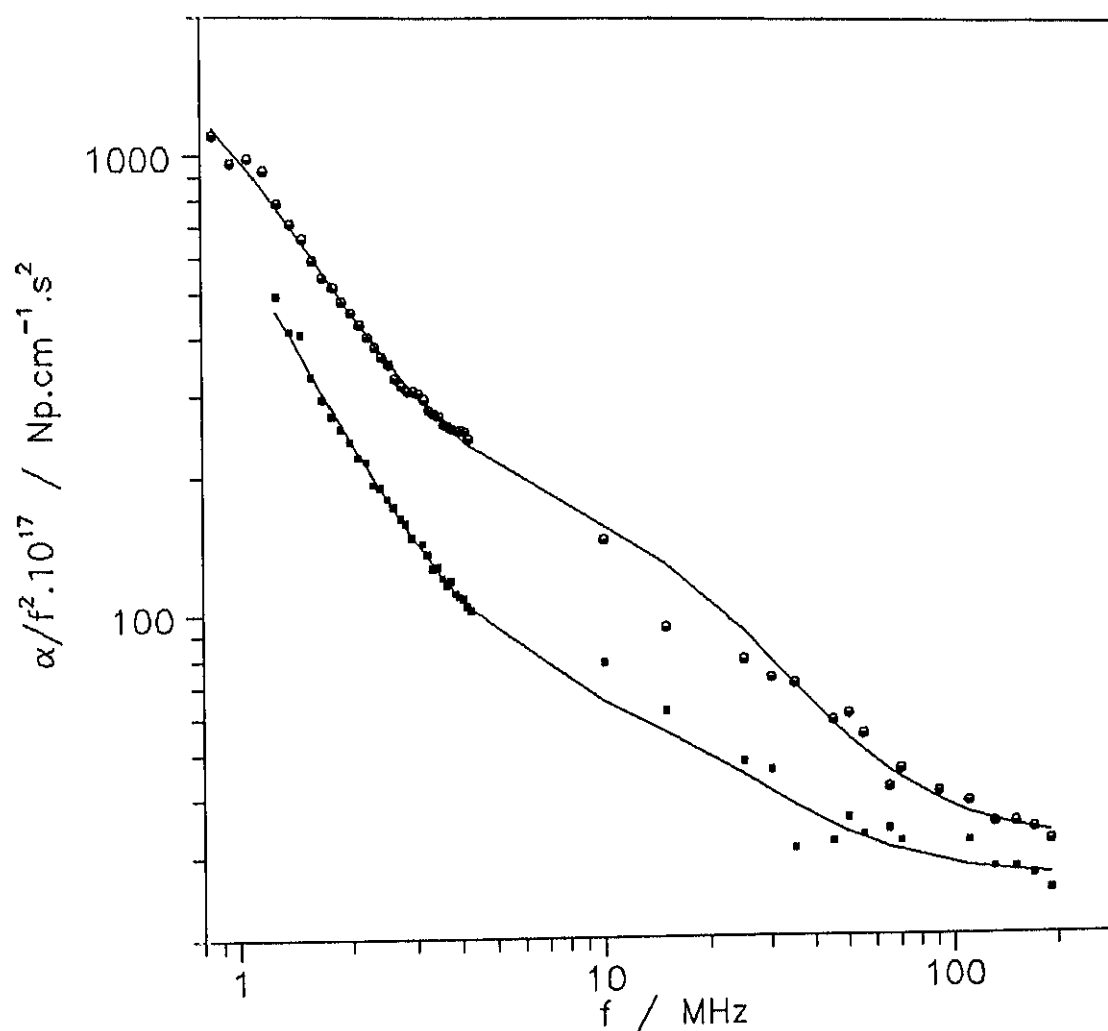


FIGURA 3.29.- Valores de  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia  $f$  a varias concentraciones de complejo  $\beta$ -CD:DTAB: ■ , 0.060 M; ○ , 0.120 M.

III.2.2.2.- SISTEMA SPFO +  $\beta$ -CD.

Se han medido las siguientes concentraciones a 298.15 K:

A)	0.000 M $\beta$ -CD $\rightarrow$ SPFO PURO	+ 0.134 M SPFO
	0.012 M $\beta$ -CD	
	0.025 M $\beta$ -CD	
	0.050 M $\beta$ -CD	
	0.066 M $\beta$ -CD	
	0.080 M $\beta$ -CD	
	0.101 M $\beta$ -CD	
	0.120 M $\beta$ -CD	
	0.140 M $\beta$ -CD	

B)	0.042 M SPFO	+ 0.020 M $\beta$ -CD
	0.060 M SPFO	
	0.083 M SPFO	
	0.109 M SPFO	
	0.138 M SPFO	

C)	0.019 M SPFO + 0.020 M $\beta$ -CD
	0.079 M SPFO + 0.083 M $\beta$ -CD

Las medidas experimentales se muestran en las Tablas B.5-B.8 del Apéndice.

En la Tabla 3.12 se resumen los parámetros  $A_1$ ,  $f_{r1}$ , B y  $\chi^2$  de los correspondientes ajustes (según la ecuación 1.51) de los datos experimentales de absorción ultrasónica, junto con las concentraciones de todas las especies implicadas. Tanto los datos experimentales como los calculados (líneas sólidas) según los respectivos ajustes han sido agrupados en cuatro Figuras distintas.

En la Figura 3.30 se representan  $\log \alpha/f^2$  vs.  $\log f$  para aquellas soluciones en que se ha mantenido constante la concentración de SPFO en 0.134 M y la concentración de  $\beta$ -CD se ha variado entre 0.000 M y 0.066 M, es decir, para todos aquellos casos en que hay micelas en

TABLA 3.12.- Estadística del ajuste de los datos de absorción ultrasónica para el sistema SPFO +  $\beta$ -CD según la expresión 1.51.

$[\beta\text{-CD}]$	$[\text{SPFO}]_{\text{tot}}$	$C_m$	$A_1$	$f_{r1}$	$A_2$	$f_{r2}$	$A_3$	$f_{r3}$	B	$\chi^2$
M										
0.000	0.134	0.102	4866	1.20	—	—	—	—	32	1.95
0.012	0.134	0.096	4005	1.26	—	—	—	—	33	4.27
0.020	0.138	0.088	4079	1.11	—	—	—	—	35	4.83
0.025	0.134	0.080	3532	1.14	—	—	—	—	34	4.07
0.020	0.109	0.061	3968	0.95	—	—	—	—	32	7.61
0.050	0.134	0.038	5775	0.58	—	—	127	6.23	35	1.13
0.020	0.083	0.035	4681	0.70	—	—	—	—	31	5.90
0.020	0.060	0.012	3142	0.59	—	—	—	—	29	3.89
0.080	0.134	—	—	—	3953	0.65	59	14.02	35	2.12
0.083	0.079	—	—	—	4864	0.37	31	20.18	32	1.80
0.101	0.134	—	—	—	7162	0.47	48	19.92	35	2.86
0.120	0.134	—	—	—	11624	0.36	62	28.26	35	2.60
0.140	0.134	—	—	—	4497	0.60	92	19.38	35	2.12

UNIDADES:  $A : 10^{-17} \text{ Np.s}^2.\text{cm}^{-1}$ ;  $f : \text{MHz}$ .

presencia de una cantidad variable de complejo (consultar Tabla 3.12). Se observa poca dependencia de las amplitudes y las frecuencias de relajación con la concentración de ciclodextrina en todo el rango de frecuencias estudiado.

En la Figura 3.31 se observa el espectro de relajación de las soluciones en que la concentración de SPFO sigue siendo 0.134 M pero la de ciclodextrina oscila entre 0.080 M y 0.140 M de tal forma que ya no existen micelas en disolución y sólo hay complejo. Es importante resaltar cómo en el rango de 0.8-10 MHz no se observa ninguna dependencia del proceso de relajación con la concentración de la ciclodextrina, mientras que en el rango de 10-100 MHz, a medida que aumenta la concentración de ciclodextrina, y por tanto la de complejo, se observa un ligero aumento de la absorción.

En la Figura 3.32 se representa  $\log \alpha/f^2$  vs.  $\log f$  para todas las soluciones en que se ha mantenido constante la concentración de  $\beta$ -CD en 0.017 M y la de SPFO se ha ido variando entre 0.060 M y 0.138 M, es decir, para todos aquellos casos en había micelas presentes en disolución pero, a diferencia de la Figura 3.30, la concentración de complejo se mantiene constante. Es fácilmente observable que en este caso todas las curvas son prácticamente paralelas, aumentando la absorción en el tramo 0.8-10 MHz a medida que aumenta la concentración de SPFO, o lo que es lo mismo, la concentración de micelas. En el intervalo 10-100 MHz no se observa una gran dependencia del comportamiento de la absorción al variar la concentración de SPFO y micelas.

Por último, en la Figura 3.33 se muestra el espectro de relajación ultrasónica de dos disoluciones de complejo  $\beta$ -CD:SPFO a distintas concentraciones. Como viene siendo costumbre, se observa un

comportamiento análogo en ambas concentraciones, aumentando la absorción en general a medida que aumenta la concentración de complejo.

Análogamente al sistema anterior, DTAB +  $\beta$ -CD, todas las curvas experimentales han sido ajustadas a dos relajaciones, aunque en algunas ocasiones, sobre todo a bajas concentraciones, ha sido necesario obviar el segundo proceso de relajación por presentar una amplitud despreciable, con el objetivo de optimizar al máximo el ajuste. La asignación, análisis y justificación teórica de todos los procesos implicados será detalladamente abordado en el Capítulo siguiente.

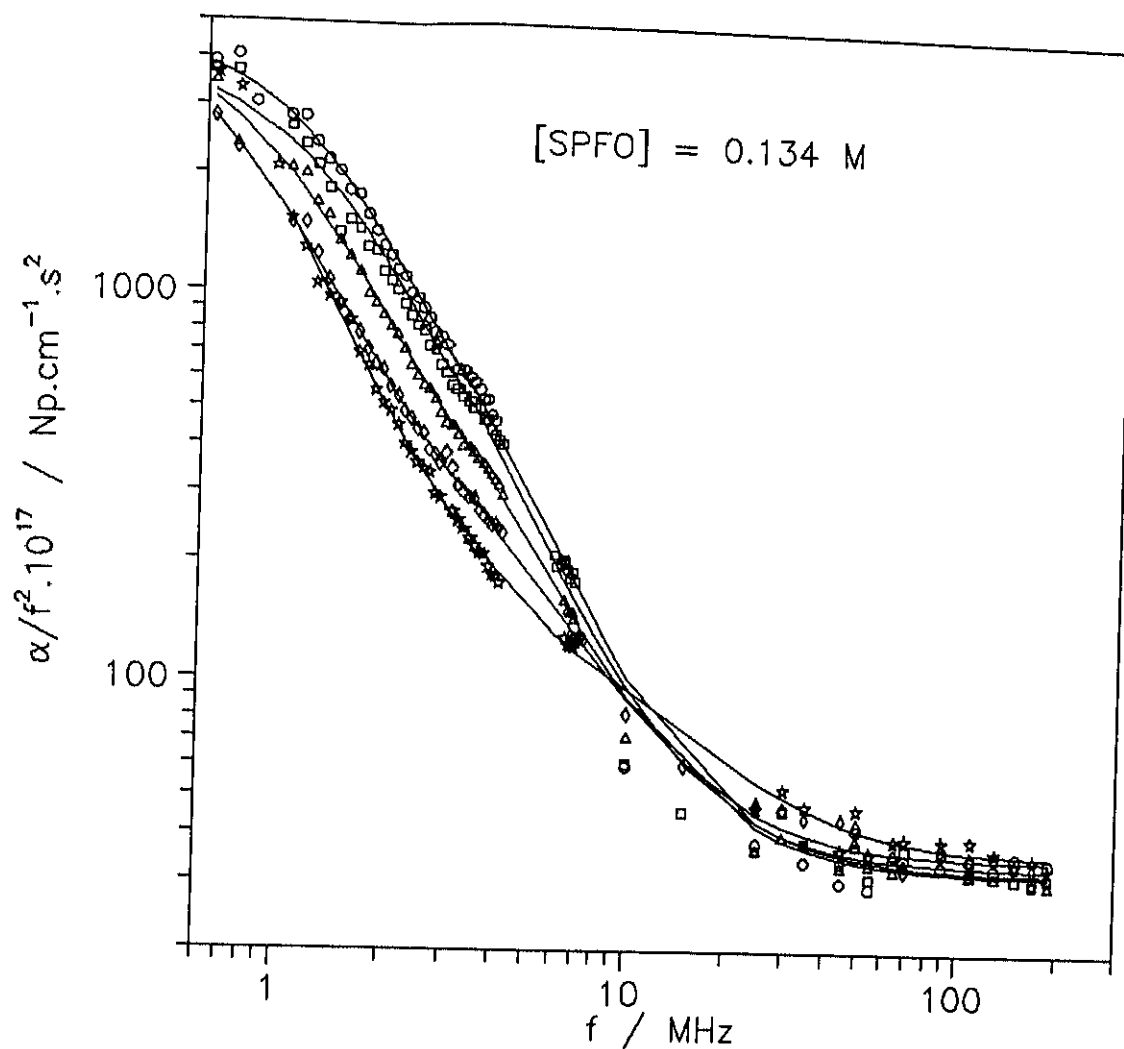


FIGURA 3.30.- Valores de  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia  $f$  a  $[\text{SPFO}] = 0.134 \text{ M}$  a varias concentraciones de  $\beta\text{-CD}$ :  $\circ$ , 0.000 M;  $\square$ , 0.012 M;  $\triangle$ , 0.025 M;  $\diamond$ , 0.050 M;  $\star$ , 0.066 M.

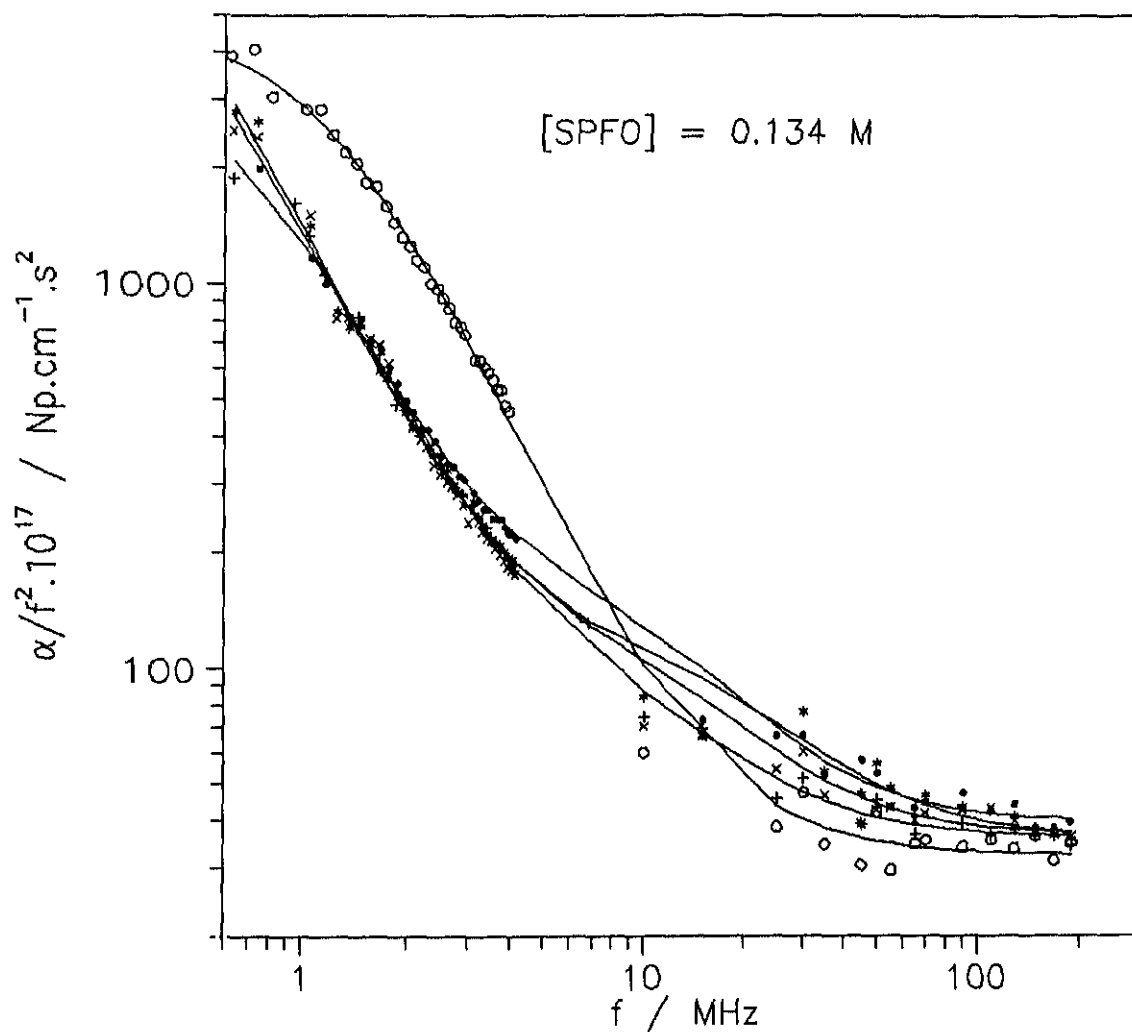


FIGURA 3.31.- Valores de  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia  $f$  a  $[\text{SPFO}] = 0.134 \text{ M}$  a varias concentraciones de  $\beta\text{-CD}$ :  $\circ$ , 0.000 M;  $+$ , 0.080 M;  $\times$ , 0.101 M;  $*$ , 0.120 M;  $\bullet$ , 0.140 M.



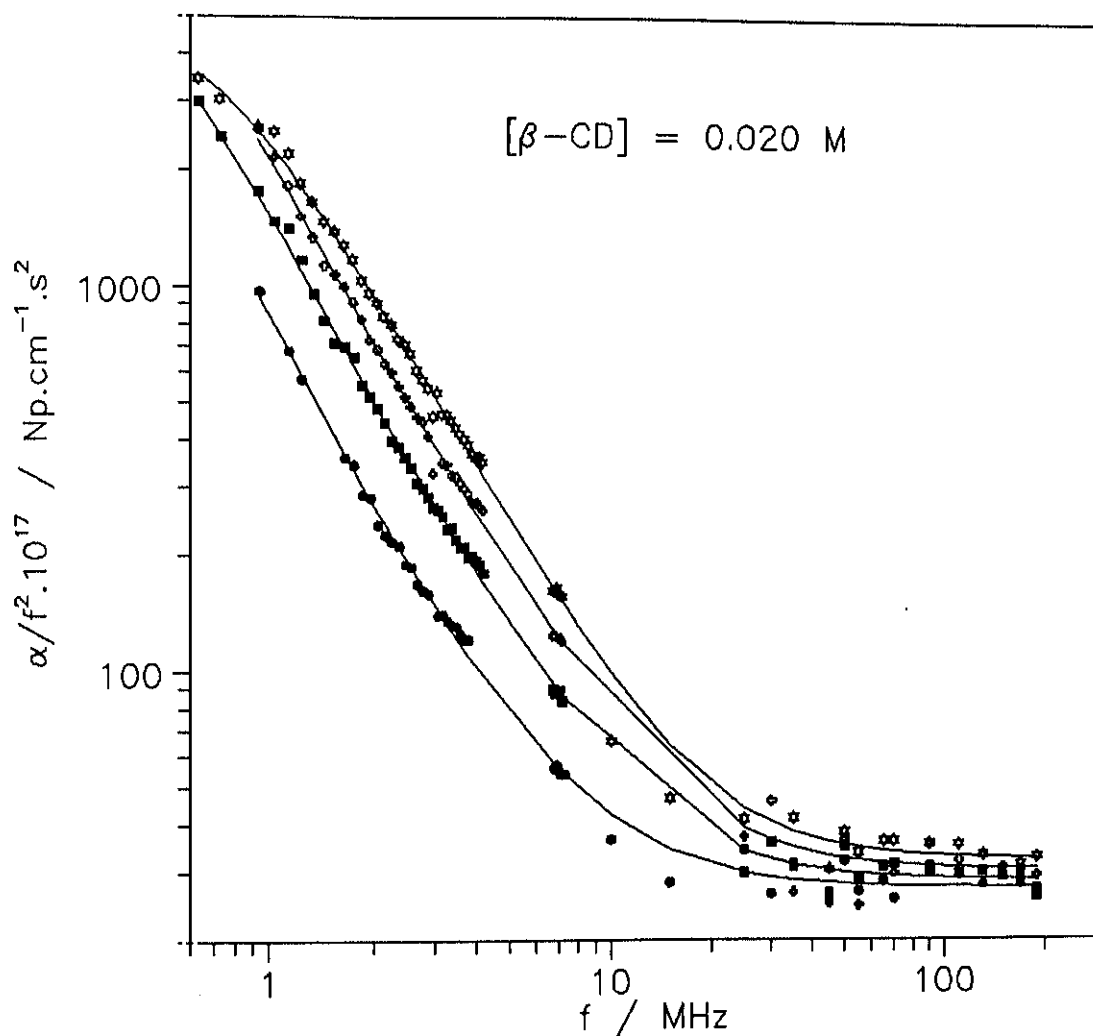


FIGURA 3.32.- Valores de  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia  $f$  a  $[\beta\text{-CD}] = 0.020 \text{ M}$  a varias concentraciones de SPFO: ●, 0.060 M; ■, 0.083 M; ⊕, 0.109 M; ☆, 0.138 M.

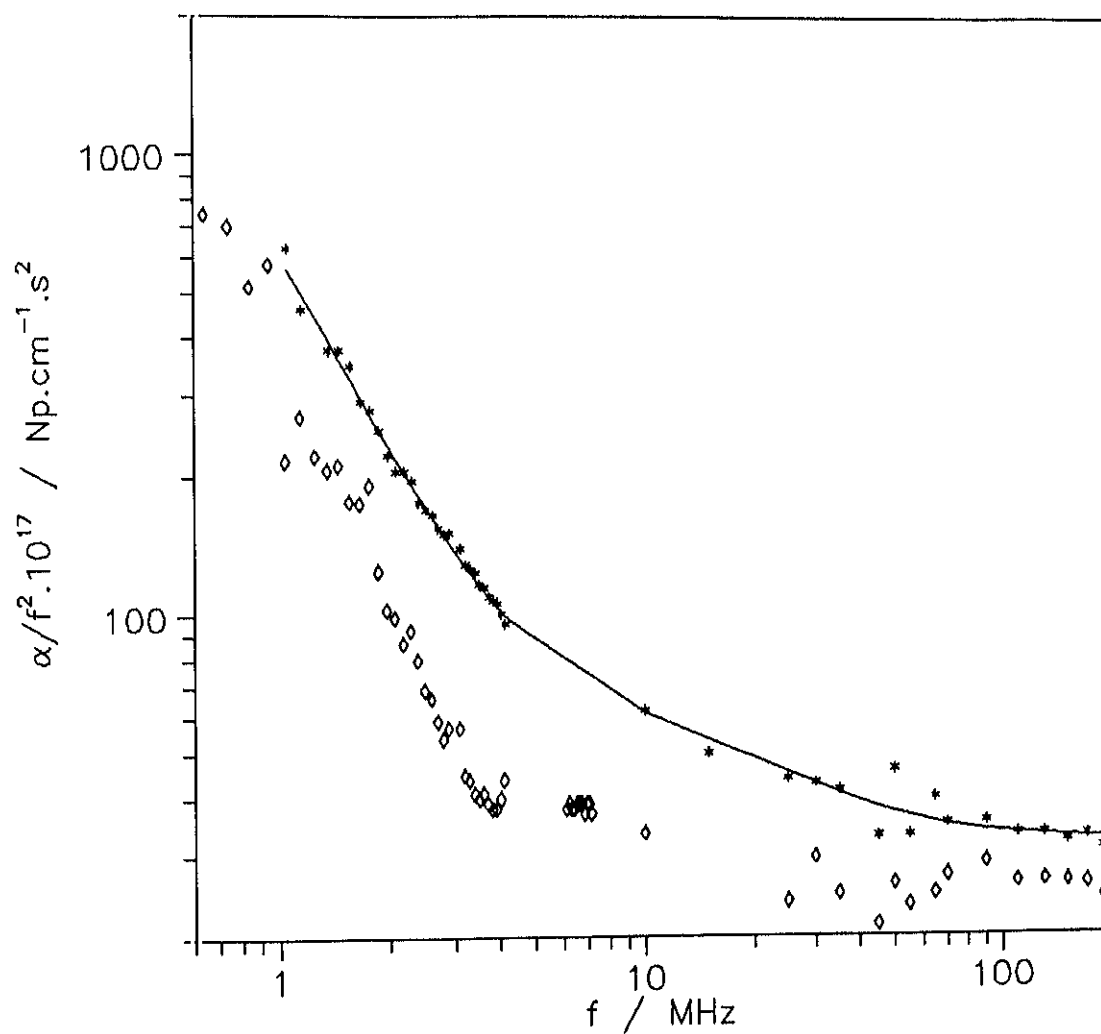


FIGURA 3.33.- Valores de  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia  $f$  a varias concentraciones de complejo  $\beta$ -CD:SPFO:  $\diamond$  , 0.020 M; \* , 0.080 M.

## III.2.2.3.- SISTEMA CTAB + DIMEB.

Se han medido las siguientes concentraciones a 298.15 K:

$$A) \begin{array}{|l} 0.020 \text{ M DIMEB} \\ 0.040 \text{ M DIMEB} \\ 0.060 \text{ M DIMEB} \\ 0.080 \text{ M DIMEB} \\ 0.109 \text{ M DIMEB} \end{array} + 0.129 \text{ M CTAB}$$

$$B) \begin{array}{|l} 0.005 \text{ M CTAB} \\ 0.010 \text{ M CTAB} \\ 0.040 \text{ M CTAB} \\ 0.055 \text{ M CTAB} \\ 0.065 \text{ M CTAB} \\ 0.081 \text{ M CTAB} \\ 0.100 \text{ M CTAB} \end{array} + 0.030 \text{ M DIMEB}$$

$$C) \begin{array}{|l} 0.030 \text{ M DIMEB} + 0.030 \text{ M CTAB} \\ 0.049 \text{ M DIMEB} + 0.049 \text{ M CTAB} \\ 0.100 \text{ M DIMEB} + 0.100 \text{ M CTAB} \\ 0.129 \text{ M DIMEB} + 0.129 \text{ M CTAB} \end{array}$$

Las medidas experimentales se muestran en las Tablas B.9-B.11 del Apéndice.

En la Tabla 3.13 se muestran los parámetros  $A_1$ ,  $f_{r1}$ ,  $B$  y  $\chi^2$  correspondientes a los ajustes de los datos experimentales a cada concentración según la ecuación 1.51. También aparecen esquematizados los valores de concentraciones de surfactante, ciclodextrina y micelas.

En las Figuras 3.34-3.37 se representan para cada una de las concentraciones medidas tanto los valores experimentales (puntos) como los calculados (línea sólida) de  $\log \alpha/f^2$  vs.  $\log f$ .

De forma análoga a los sistemas anteriores, hemos agrupado las curvas medidas en cuatro figuras, según existieran o no micelas en disolución y dependiendo de en qué condiciones.

TABLA 3.13.- Estadística del ajuste de los datos de absorción ultrasónica para el sistema CTAB + DIMEB según la expresión 1.51.

[DIMEB]	[CTAB] <sub>tot</sub>	C <sub>m</sub>	A <sub>1</sub>	f <sub>r1</sub>	A <sub>2</sub>	f <sub>r2</sub>	A <sub>3</sub>	f <sub>r3</sub>	B	χ <sup>2</sup>
M										
0.005	0.030	—	1074	0.79	29	30.88	—	—	27	1.72
0.010	0.030	—	1310	0.43	86	4.71	—	—	30	1.31
0.030	0.030	—	912	0.90	94	8.26	—	—	29	1.05
0.040	0.030	0.009	765	1.00	42	16.75	—	—	33	0.88
0.055	0.030	0.024	1272	0.67	48	17.35	—	—	35	0.90
0.065	0.030	0.034	936	0.81	44	9.23	—	—	36	0.95
0.081	0.030	0.050	2501	0.56	24	29.15	—	—	34	1.64
0.100	0.030	0.069	1439	0.49	76	4.64	—	—	38	0.62
0.129	0.040	0.088	3134	0.47	62	26.93	—	—	41	1.96
0.049	0.049	—	5316	0.45	111	11.17	—	—	39	2.92
0.129	0.060	0.068	1446	1.08	78	33.88	—	—	42	1.67
0.129	0.080	0.048	18961	0.33	159	10.14	61	118.47	23	5.35
0.100	0.100	—	40934	0.23	318	16.60	—	—	49	5.01
0.129	0.109	0.019	24551	0.33	328	9.31	74	125.01	23	4.84
0.129	0.129	—	119740	0.15	488	8.07	86	123.09	28	2.99

UNIDADES: A : 10<sup>-17</sup> Np.s<sup>2</sup>.cm<sup>-1</sup>; f : MHz.

En la Figura 3.34 se muestra el espectro de relajación de aquellas soluciones en que se mantuvo constante la concentración de CTAB en 0.129 M y se varía la concentración de DIMEB entre 0.020 M y 0.109 M. En todos los casos existen micelas en presencia de una concentración variable de complejo. Se observa cómo en todo el rango de frecuencias estudiado las curvas son aproximadamente paralelas, aumentando en general todas las amplitudes de los distintos procesos de relajación presentes a medida que aumenta la concentración de ciclodextrina y por tanto de complejo.

En la Figura 3.35 aparecen representados los valores de  $\log \alpha/f^2$  vs.  $\log f$ , tanto experimentales como calculados, para aquellas soluciones en que se mantuvo constante la concentración de DIMEB en 0.030 M y la de CTAB tomó valores entre 0.040 M y 0.100 M. Es decir, a diferencia de la Figura 3.34, en este caso existen micelas en presencia de una cantidad constante de complejo (0.030 M). Consecuentemente, en esta figura, para todo el rango de frecuencias estudiado todas las amplitudes y frecuencias parecen variar poco con la concentración de CTAB. Así, de la información suministrada por las Figuras 3.34 y 3.35 se podría deducir que los mecanismos responsables de las relajaciones observadas en estos sistemas son debidas única y exclusivamente al complejo DIMEB:CTAB, actuando las micelas existentes como meros "espectadores" del fenómeno. Esta conclusión viene a corroborar el hecho de que para un surfactante con una cadena de 16 carbonos, como es el caso del CTAB, el equilibrio de entrada-salida de un monómero en la micela es demasiado lento y la frecuencia correspondiente a esta relajación cae fuera del rango estudiado en este trabajo. De ahí que no se haya medido el CTAB puro en este caso. Consecuentemente, ninguno de los equilibrios de relajación del

surfactante como tal, aparecerán reflejadas en ningún momento, simplificando considerablemente el análisis y asignación de las frecuencias de relajación encontradas.

Teniendo este hecho presente en el caso de la Figura 3.34, donde existen micelas en presencia de una cantidad variable de complejo, se deberían poder encontrar las relajaciones correspondientes a la DIMEB pura, ligeramente modificadas por la inclusión de la cadena de CTAB en la cavidad de la ciclodextrina. La curva de más baja concentración ( $[DIMEB] = 0.020 \text{ M}$ ) no se ha podido ajustar por presentar una absorción muy baja. En el resto de las curvas se ha intentado encontrar las tres relajaciones correspondientes a la DIMEB pura. Tan sólo se han encontrado para las dos concentraciones más altas y fijando la B en un valor de  $23 \times 10^{-17} \text{ Np.s}^2.\text{cm}^{-1}$ . Para las otras dos concentraciones (0.040 y 0.060 M) el ajuste óptimo ha resultado ser a dos relajaciones, aún teniendo presente la más que probable existencia de una tercera de tan baja amplitud que ya no puede ser detectada. El ajustar los datos a dos relajaciones en lugar de a tres se traduce en un desplazamiento de las frecuencias de relajación hacia valores más altos, que lógicamente vendrán acompañados de una mayor imprecisión.

Por otra parte, las curvas de la Figura 3.35, donde tenemos micelas en presencia de una concentración de complejo constante (0.030 M), y considerando el hecho anteriormente explicado de que las micelas presentes no influyen a efectos de procesos de relajación, deberían corresponderse con el espectro de relajación de un complejo DIMEB:CTAB de una concentración de 0.030 M. También en este caso surge el problema de la imposibilidad de detectar la tercera frecuencia de relajación, lo cuál se traduce en un valor anormalmente alto para B y un desplazamiento de la segunda frecuencia de relajación a valores más

altos de los esperados.

En la Figura 3.36 se muestran los valores experimentales y calculados de  $\log \alpha/f^2$  vs.  $\log f$  para todas las soluciones en que la concentración de DIMEB es igual a la de CTAB, o dicho de otro modo, los espectros de relajación de complejos 1:1 a distintas concentraciones. Como cabía esperar, se observa un paralelismo en las curvas, de tal forma que, para todo el rango de frecuencias medido, a medida que aumenta la concentración de complejo aumentan las amplitudes de relajación, siendo en cualquiera de los casos menores que las correspondientes a la ciclodextrina pura a la misma concentración.

Por último, en la Figura 3.37 se representan los valores de  $\alpha/f^2$  para las dos únicas soluciones en que, además de complejo, había cierta cantidad de ciclodextrina libre. En este sentido, podría darse cierto acoplamiento entre las frecuencias de la ciclodextrina libre y las del complejo.

En cualquier caso, la asignación, análisis y justificación de las tres, o en su defecto dos, frecuencias de relajación y correspondientes amplitudes encontradas para todas las concentraciones de este sistema serán ampliamente tratados en el siguiente capítulo.

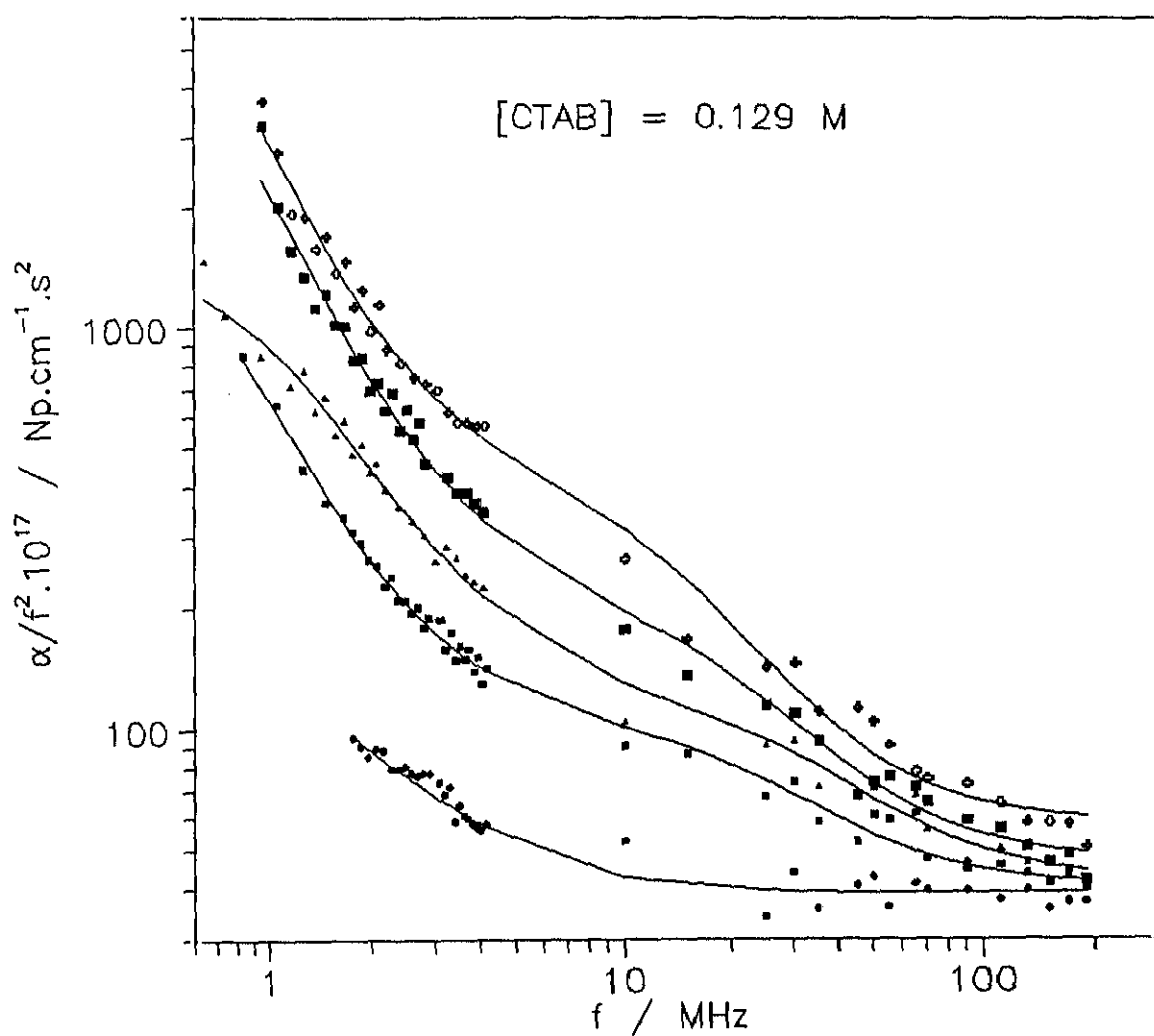


FIGURA 3.34.- Valores de  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia  $f$  a  $[\text{CTAB}] = 0.129 \text{ M}$  a varias concentraciones de DIMEB: ●, 0.020 M; ■, 0.040 M; ▲, 0.060 M; ⊞, 0.080 M; ○, 0.109 M.



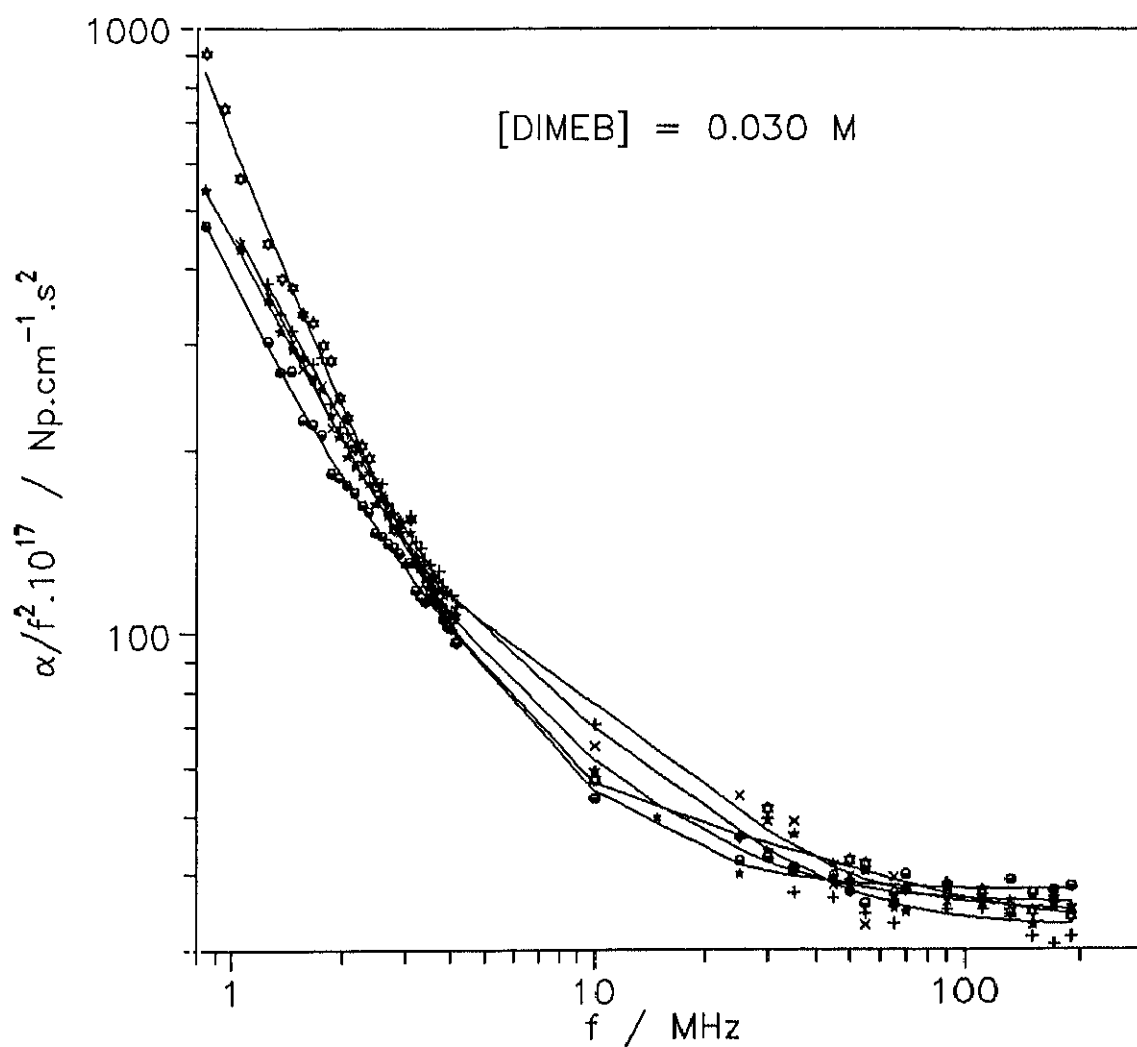


FIGURA 3.35.- Valores de  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia  $f$  a  $[\text{DIMEB}] = 0.030 \text{ M}$  a varias concentraciones de CTAB: + , 0.040 M; x , 0.055 M; ★ , 0.065 M; ☆ , 0.081 M; ● , 0.100 M.

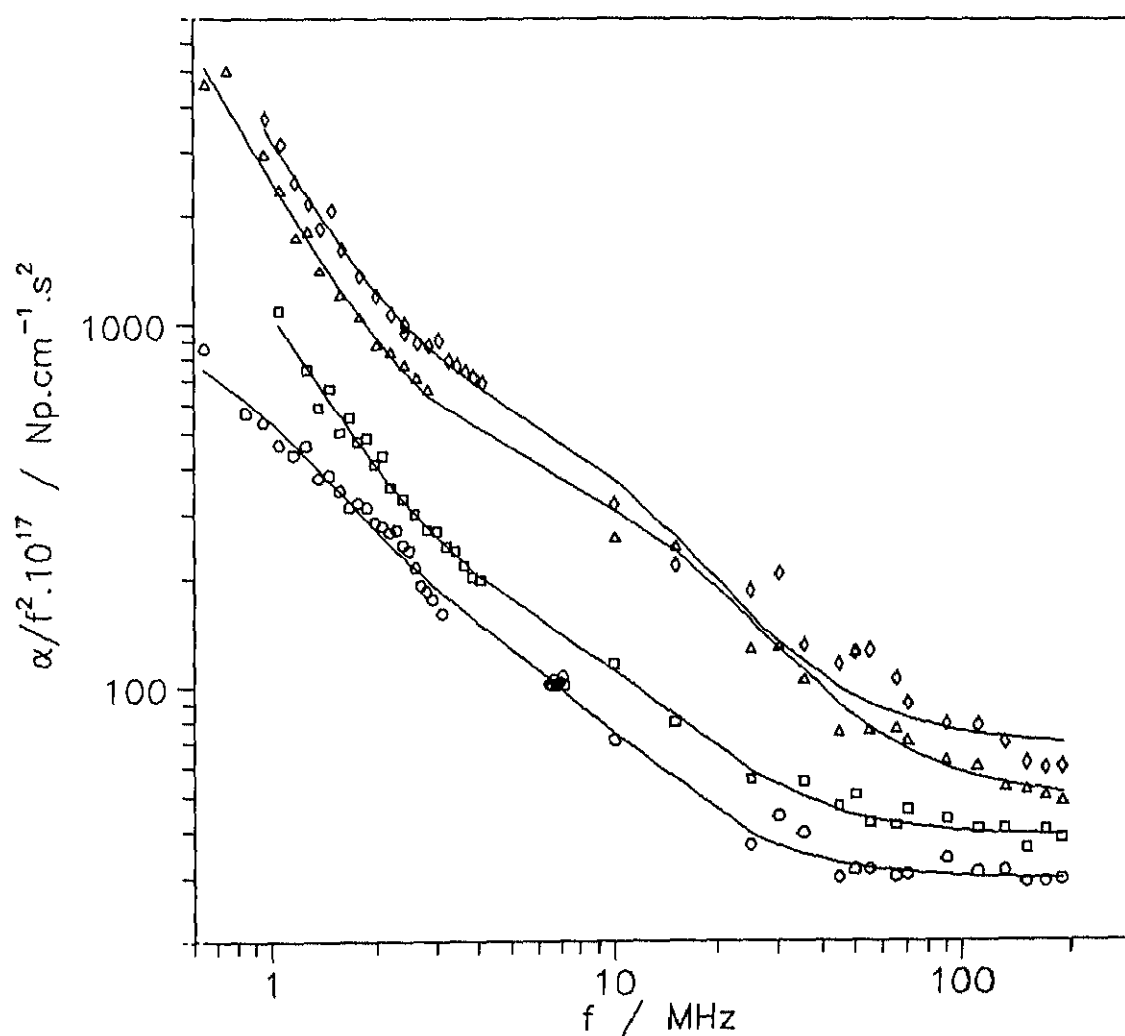


FIGURA 3.36.- Valores de  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia  $f$  a varias concentraciones de complejo DIMEB:CTAB:  $\circ$ , 0.030 M;  $\square$ , 0.049 M;  $\triangle$ , 0.100 M;  $\diamond$ , 0.129 M.

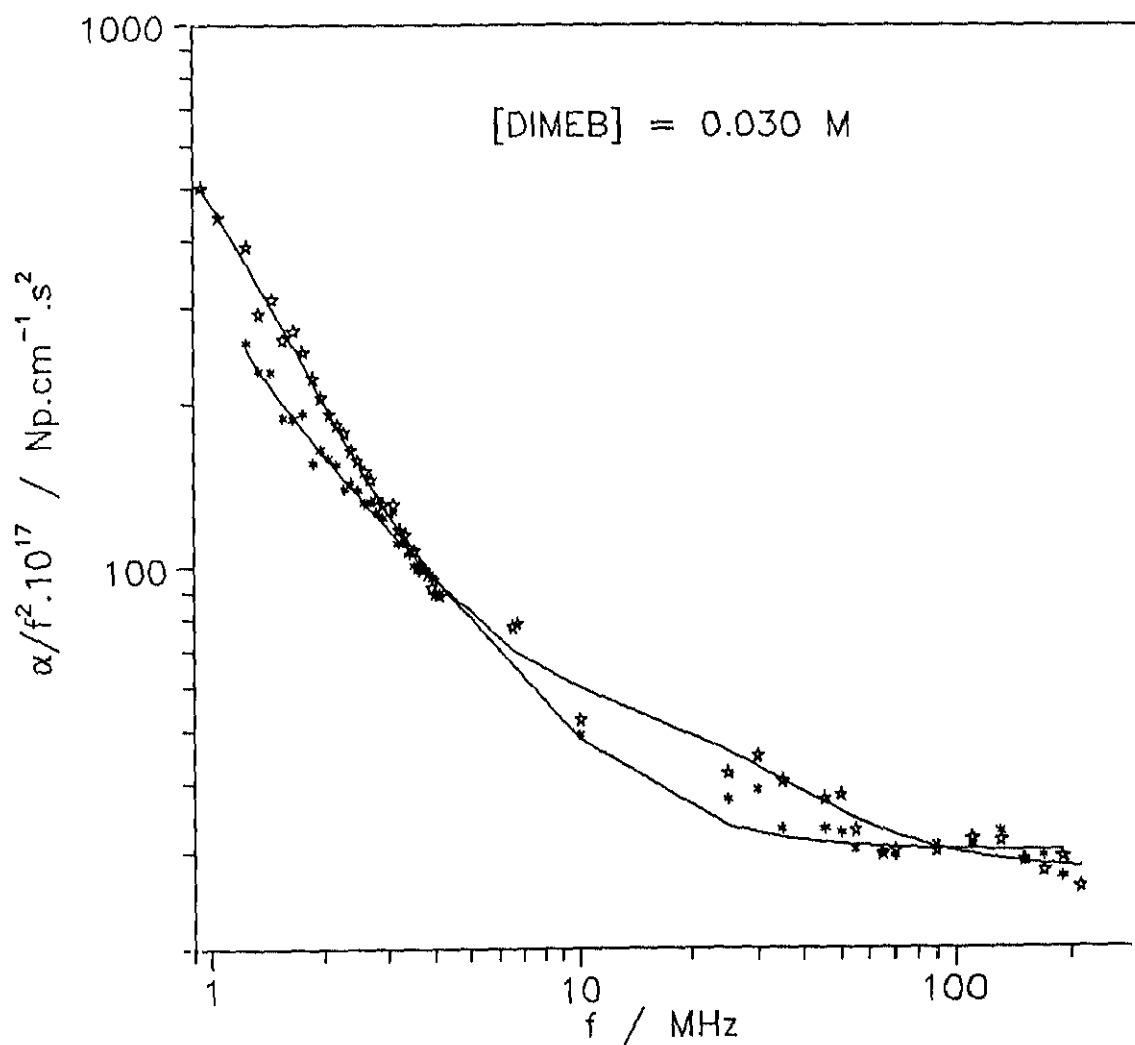


FIGURA 3.37.- Valores de  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia  $f$  a [DIMEB] = 0.030 M a varias concentraciones de CTAB: ☆ , 0.005 M; \* , 0.010 M.

## III.2.3.- MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD.

Se ha medido la conductividad de los siguientes sistemas a 298.15 K:

- 1) DTAB +  $\beta$ -CD
- 2) SPFO +  $\beta$ -CD
- 3) CTAB + DIMEB

En todos los sistemas estudiados, la conductividad se ha medido siempre en función de la concentración de ciclodextrina, para una concentración de surfactante constante y en todos los casos por encima de las respectivas concentraciones micelares críticas de los surfactantes puros a 298.15 K. En otras palabras, siempre se ha partido de una disolución de surfactante donde existían micelas y se ha ido estudiando cómo se destruían esas micelas por adición de ciclodextrina y consiguiente formación de complejo CD: SURFACTANTE.

Este estudio pretende ser análogo al efectuado con la técnica de velocidad del sonido cuando se mide en función de la concentración de la ciclodextrina para una concentración de surfactante constante y mayor que la correspondiente CMC y complementario con el resto de los estudios realizados.

III.2.3.1.- SISTEMA DTAB +  $\beta$ -CD.

Se han medido las siguientes concentraciones a 298.15 K:

0.080 M DTAB	+ $\beta$ -CD
0.100 M DTAB	
0.120 M DTAB	
0.160 M DTAB	

Todos los datos experimentales de  $[\beta\text{-CD}]$ ,  $\kappa$  y  $\Lambda_m$  se muestran en la Tabla C.1 del Apéndice.

En la Figura 3.38 se representan los valores experimentales de la conductividad molar vs.  $[\beta\text{-CD}]$  para todas las concentraciones estudiadas. Observamos cómo en todos los casos, inicialmente la conductividad aumenta hasta llegar a un máximo a partir del cuál disminuye linealmente con la concentración de ciclodextrina, comportamiento que será discutido en el siguiente apartado. El máximo corresponde al momento en que todas las micelas han sido destruidas por la presencia del complejo de inclusión, es decir, la  $\text{CMC}^*$ . Haciendo uso de nuevo de la expresión 3.1 obtenemos  $[\text{DTAB}]_f$  considerando que la estequiometría del complejo es la obtenida a partir de las medidas de velocidad del sonido,  $A=1.08$ . Los resultados de ambos parámetros aparecen esquematizados en la Tabla 3.14.

TABLA 3.14- Valores de la concentración micelar crítica aparente ( $\text{CMC}^*$ ) y  $[\text{DTAB}]_f$  considerando  $A=1.1$  obtenidos a partir de medidas de  $\Lambda_m$  vs.  $[\beta\text{-CD}]$  a  $[\text{DTAB}]$  constante (zona post-micelar).

$[\beta\text{-CD}]$	$\text{CMC}^*$	$[\text{DTAB}]_f$
M		
0.013	0.080	0.068
0.029	0.100	0.074
0.048	0.120	0.076

La última curva de este sistema no va a ser considerada en los subsiguientes cálculos porque, debido a la forma de la curva en el máximo donde las micelas son destruidas y al no disponer de medidas de  $\Lambda_m$  a mayores concentraciones de  $\beta$ -CD, no se puede determinar la concentración de corte con la precisión requerida.

En la Figura 3.39 se representan ambos valores en función de  $[\beta\text{-CD}]$ , tanto los obtenidos a partir de medidas de conductividad como los obtenidos con anterioridad a partir de medidas de velocidad del sonido. Observamos que existe una aceptable concordancia en la información que ambas técnicas nos proporcionan.

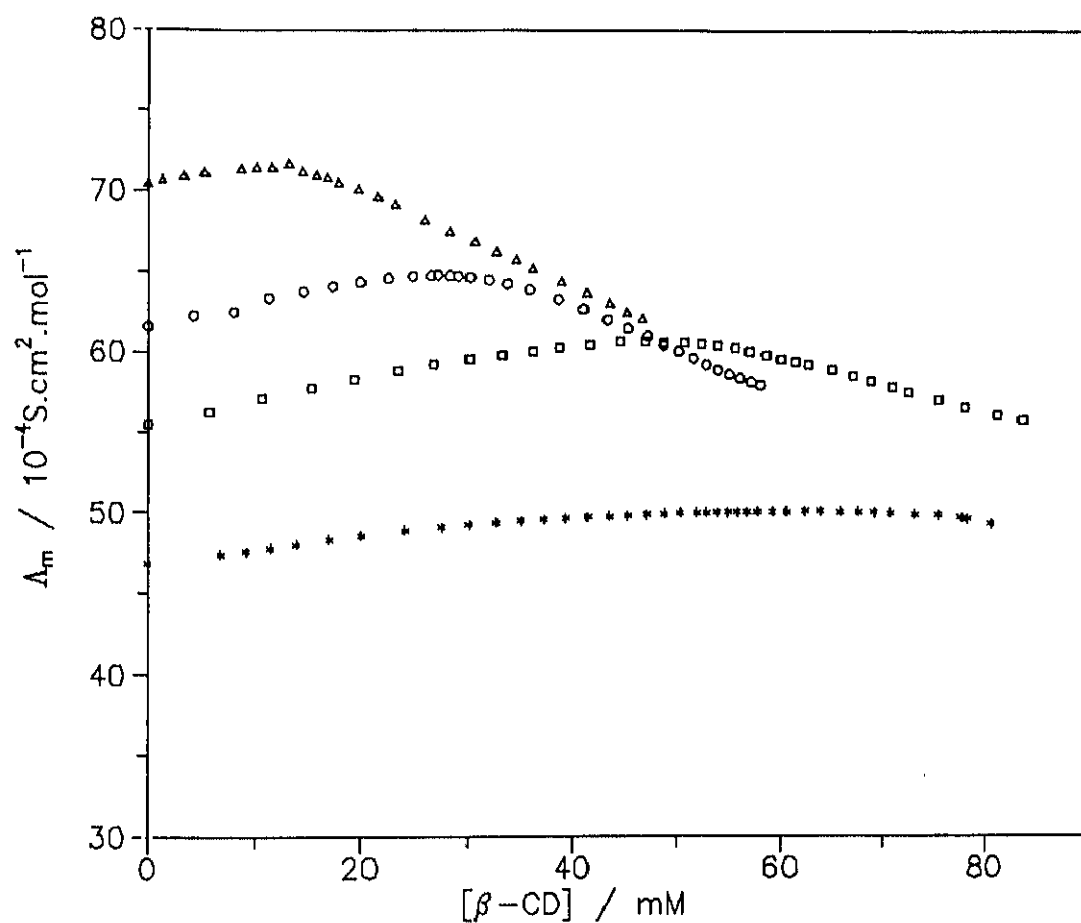


FIGURA 3.38.- Valores de conductividad molar  $\Lambda_m$  en función de la concentración de  $\beta\text{-CD}$  a varias concentraciones de DTAB:  
 $\Delta$  , 0.080 M;  $\circ$  , 0.100 M;  $\square$  , 0.120 M;  $*$  , 0.160 M.

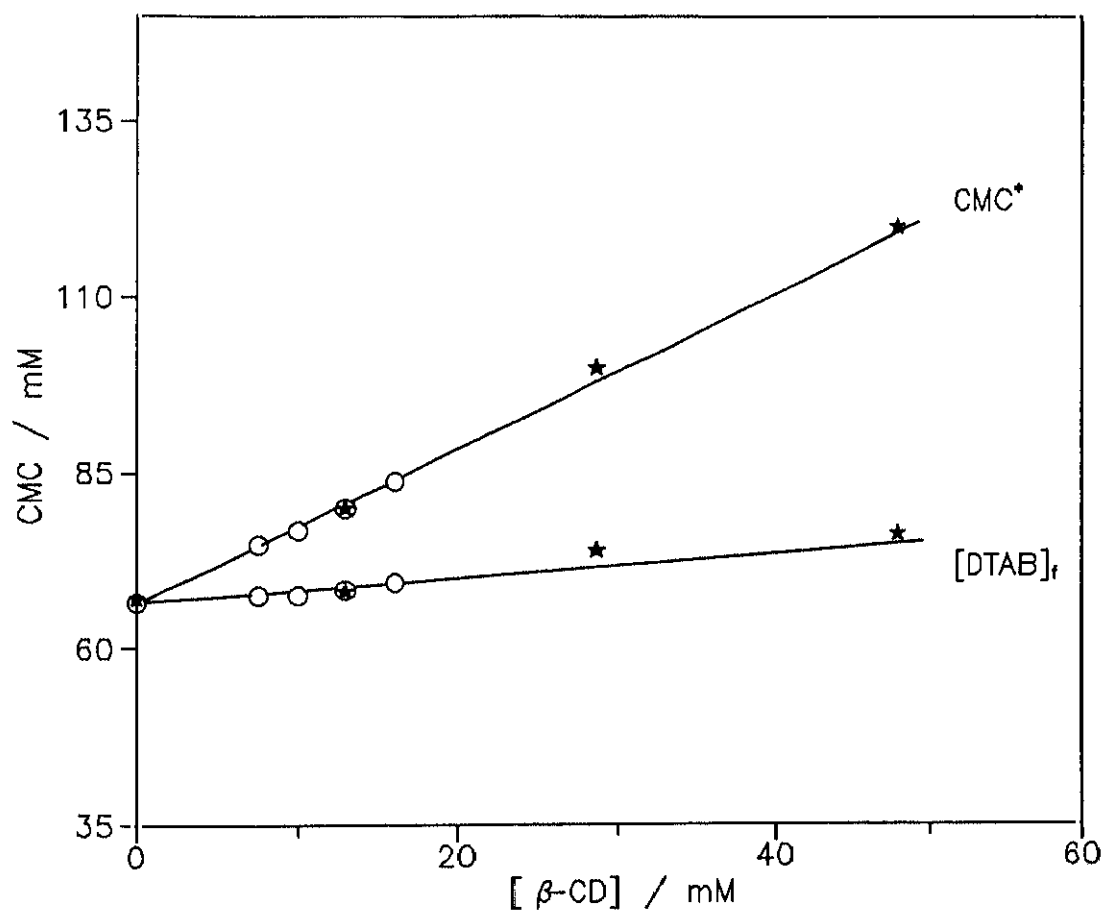


FIGURA 3.39.- Valores de la CMC aparente ( $CMC^*$ ) y real ( $[DTAB]_r$ ) en función de la concentración de  $\beta$ -CD:  $\circ$ , obtenidos de medidas de conductividad;  $\star$ , obtenidos de medidas de velocidad del sonido.



III.2.3.2.- SISTEMA SPFO +  $\beta$ -CD.

Se han medido las siguientes concentraciones a 298.15 K:

0.041 M SPFO	+ $\beta$ -CD
0.071 M SPFO	
0.100 M SPFO	
0.134 M SPFO	

Todos los valores experimentales medidos aparecen en la Tabla C.2 del Apéndice.

En la Figura 3.40 se representan los datos de  $\Lambda_m$  vs.  $[\beta\text{-CD}]$  para todas las concentraciones estudiadas. Observamos que, a diferencia del sistema DTAB +  $\beta$ -CD, en este caso la conductividad siempre disminuye con la adición de ciclodextrina, en un principio de una forma más suave y a partir de una determinada concentración de SPFO con una pendiente negativa mucho mayor. La curva correspondiente a  $[\text{SPFO}] = 0.134 \text{ M}$  no va a ser considerada en los subsiguientes cálculos por la misma razón expuesta para el sistema anterior.

Procediendo de la misma forma que en el sistema anterior se han obtenido los valores de  $\text{CMC}^*$  y  $[\text{SPFO}]_f$ , que se muestran en la Tabla 3.15 y se representan vs.  $[\beta\text{-CD}]$  en la Figura 3.41, junto con los obtenidos a partir del estudio de velocidad del sonido. Observamos una aceptable concordancia entre los resultados obtenidos por ambas técnicas. A la vista de la Figura son varias las conclusiones a que podemos llegar: en primer lugar, parece ya evidente que tanto en el sentido de formación de micelas en presencia de ciclodextrina y de complejo como en el sentido contrario de destrucción de las mismas, los resultados son los mismos. Por otra parte, si bien los resultados de velocidad del sonido son más precisos que los de conductividad, ambas técnicas proporcionan una información similar y complementaria.

TABLA 3.15.- Valores de la concentración micelar crítica aparente ( $CMC^*$ ) y  $[SPFO]_f$  considerando  $A=1.2$  obtenidos a partir de medidas de  $\Lambda_m$  vs.  $[\beta\text{-CD}]$  a  $[SPFO]$  constante (zona post-micelar).

$[\beta\text{-CD}]$	$CMC^*$	$[SPFO]_f$
M		
0.012	0.041	0.031
0.029	0.071	0.047
0.045	0.100	0.062

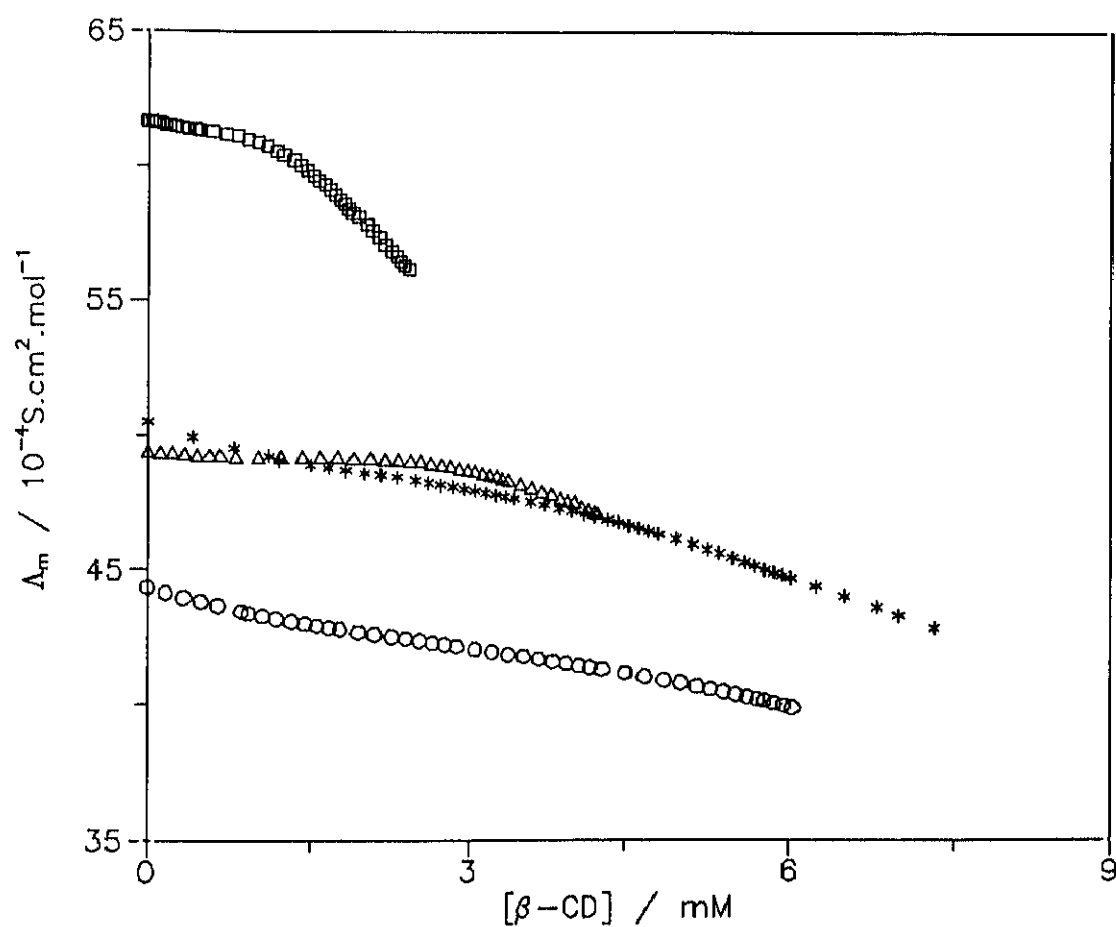


FIGURA 3.40.- Valores de conductividad molar  $\Lambda_m$  en función de la concentración de  $\beta\text{-CD}$  a varias concentraciones de SPFO:  
 $\square$  , 0.041 M;  $\Delta$  , 0.071 M;  $*$  , 0.100 M;  $\circ$  , 0.134 M.

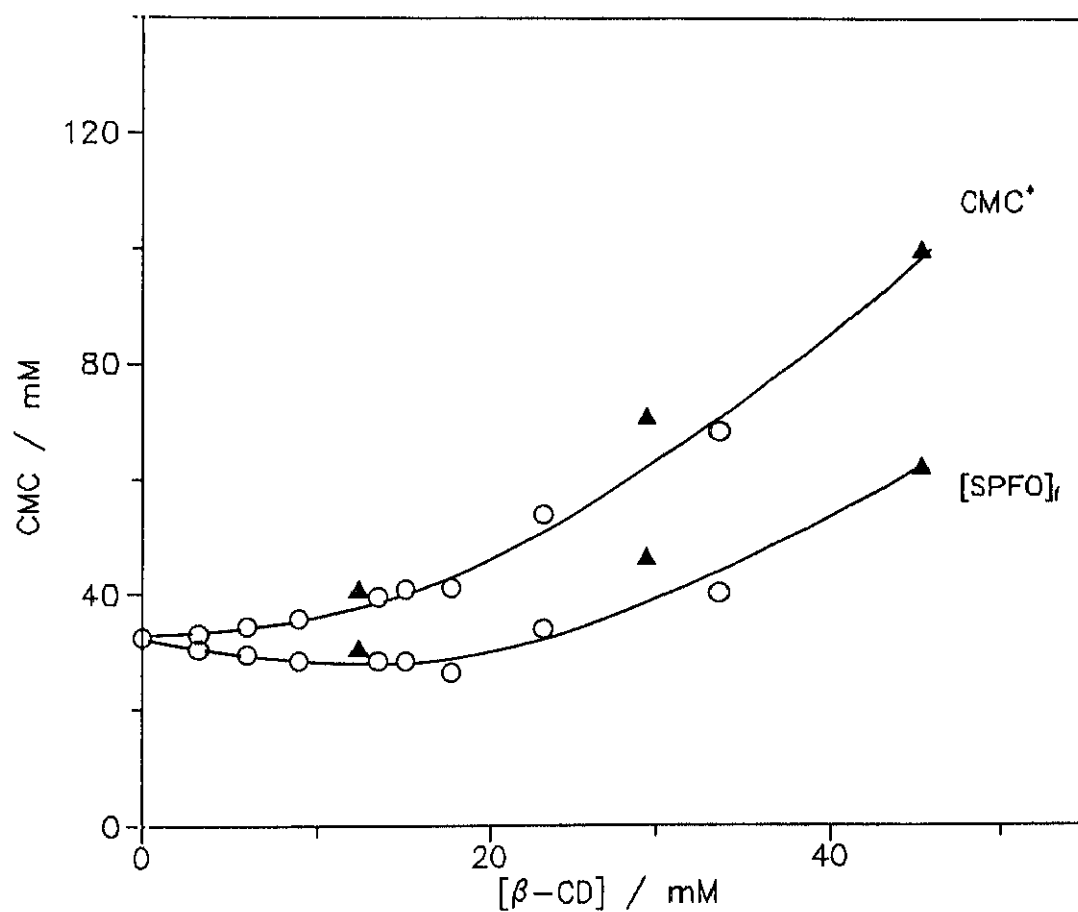


FIGURA 3.41.- Valores de la CMC aparente ( $\text{CMC}^*$ ) y real ( $[\text{SPFO}]_r$ ) en función de la concentración de  $\beta\text{-CD}$ :  $\circ$ , obtenidos de medidas de conductividad;  $\blacktriangle$ , obtenidos de medidas de velocidad del sonido.

## III.2.3.3.- SISTEMA CTAB + DIMEB.

Se han medido las siguientes concentraciones a 298.15 K:

0.060 M CTAB	+ DIMEB
0.080 M CTAB	
0.102 M CTAB	
0.129 M CTAB	

Todos los valores experimentales medidos se muestran en la Tabla C.3 del Apéndice.

En la Figura 3.42 se representan los datos de  $\Lambda_m$  vs. [DIMEB] para todas las series estudiadas. En este caso, el hábito de las curvas es más similar al DTAB +  $\beta$ -CD, con un aumento importante de  $\Lambda$  al principio hasta un máximo más o menos pronunciado, para decaer linealmente con la concentración de  $\beta$ -CD después.

De nuevo, los resultados obtenidos para la curva en que [CTAB] = 0.129 M no han sido tenidos en cuenta.

Es curioso resaltar, sin embargo, que a diferencia del sistema DTAB +  $\beta$ -CD todas las curvas parten prácticamente del mismo origen. La razón es obvia; en este caso estamos partiendo de disoluciones micelares de [CTAB] muy por encima de la CMC del mismo y por tanto de la misma conductividad<sup>6</sup>.

Debido a la forma de las curvas, resulta difícil determinar la concentración de ciclodextrina para la cuál tenemos un máximo en conductividad, o lo que es lo mismo, la concentración a la que las micelas de CTAB presentes desaparecen. Por ello, ha sido necesario recurrir a una representación de  $\Delta\Lambda_m/\Delta c$  vs.  $c$  (donde  $c$  es la concentración de ciclodextrina) para determinar dicho máximo.

Los valores de [DIMEB] junto a los correspondientes de CTAB se resumen en la Tabla 3.16. Por encontrarnos muy alejados de la CMC del CTAB ( $\approx 8 \times 10^{-4}$  M), el cambio que estamos detectando no nos suministra

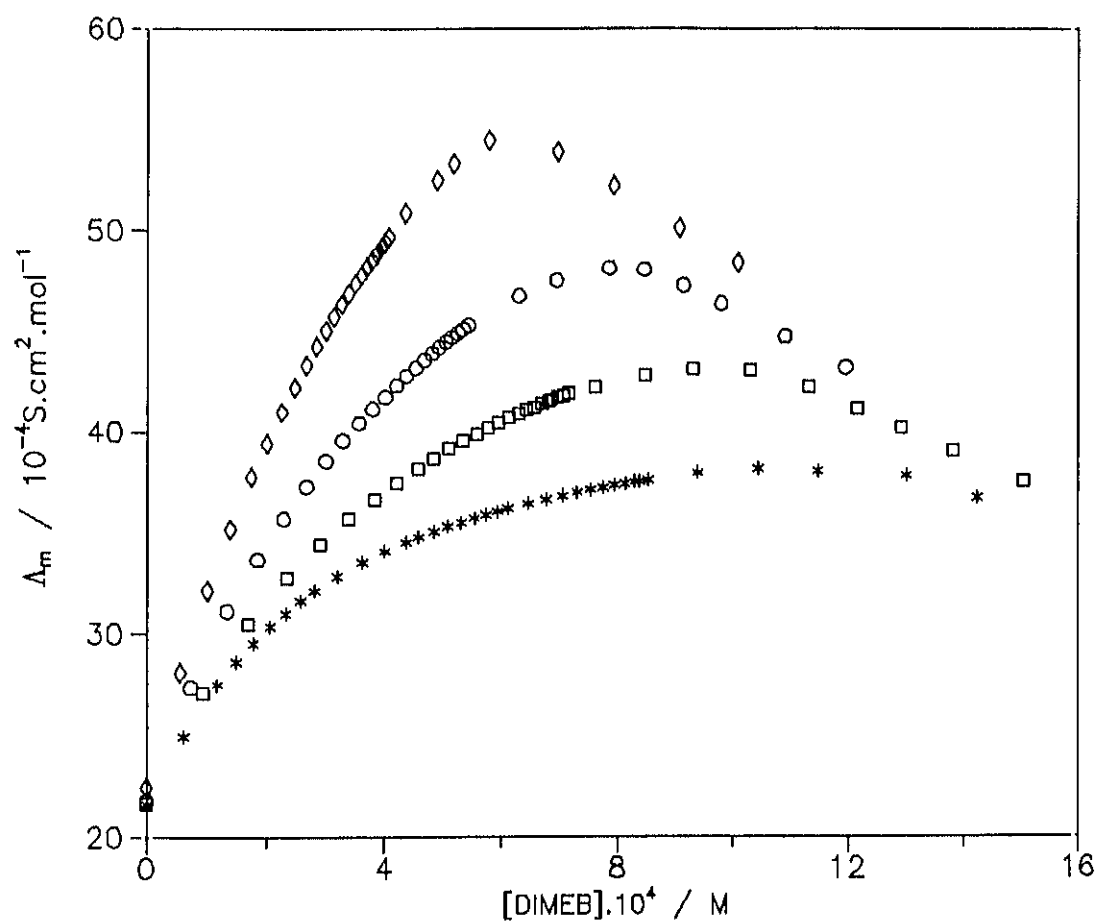


FIGURA 3.42.- Valores de conductividad molar  $\Lambda_m$  en función de la concentración de DIMEB a varias concentraciones de CTAB:

$\diamond$  , 0.060 M;  $\circ$  , 0.080 M;  $\square$  , 0.102 M;  $*$  , 0.129 M.

información de la CMC\* del sistema como en otros casos, puesto que no tenemos la precisión suficiente para detectar la cuarta cifra decimal en este rango de concentraciones en que nos encontramos ahora. Ahora bien, asumiendo que a estas concentraciones lo que queda de CTAB libre es prácticamente despreciable y que la concentración de complejo es prácticamente constante, independientemente del valor de la constante de asociación del complejo, sí nos puede dar una idea de la estequiometría del mismo. En la misma Tabla 3.16 se muestra la magnitud  $[DIMEB]/[CTAB]$  y observamos que es en valor medio aproximadamente 1, lo que nos confirma de nuevo que una de las estequiometrías presentadas por este sistema es la 1:1, reafirmando una vez más los resultados obtenidos mediante la técnica de velocidad del sonido.

TABLA 3.16.- Valores de la estequiometría del complejo DIMEB:CTAB a partir de medidas de  $\Lambda_m$  vs.  $[DIMEB]$  a  $[CTAB]$  constante y muy por encima de la CMC.

$[DIMEB]$	$[CTAB]$	$[DIMEB]/[CTAB]$
M		
0.069	0.060	1.15
0.084	0.080	1.04
0.103	0.102	1.00

#### III.2.4.- MEDIDAS DE FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LASER.

Este tipo de medidas sólo se han llevado a cabo para el SPFO puro, en ausencia de ciclodextrina, con el objetivo de determinar el número de agregación,  $\bar{n}$ , de sus micela. Para ello se ha hecho uso de una técnica de fluorescencia inducida por láser (FIL) con quenching no estático y quencher totalmente micelizado, ampliamente explicada en capítulos anteriores.

Para el resto de los sistemas estudiados en este trabajo no se llevó a cabo ninguna medida de este tipo por disponer de buenos datos bibliográficos con respecto al número de agregación<sup>11-16</sup>.

Como quencher (Q) o desactivador se ha utilizado el cloruro de dodecil piridina y como especie fluorescente (F) el 1,3-dimetil naftaleno (DMN) por mostrar claras ventajas con respecto al normalmente utilizado en estos casos, el pireno.

Se midió en primer lugar el surfactante + F, a continuación la sustancia de referencia o MIMIC y seguidamente cuatro muestras que contenían las tres especies implicadas en el proceso, es decir, SPFO (a concentración mayor que la CMC), F y Q, a las siguientes concentraciones:



ENSAYO	[SPFO]	[F]	[Q]
	M	M	M
1	0.03	$10^{-5}$	—
2	—	MIMIC	—
3	0.06	$10^{-5}$	$1 \times 10^{-3}$
4	0.06	$10^{-5}$	$3 \times 10^{-3}$
5	0.09	$10^{-5}$	$4 \times 10^{-3}$
6	0.09	$10^{-5}$	$2 \times 10^{-3}$

Los ensayos 1,2 son de rutina e imprescindibles para ver 1) a qué concentración de especie fluorescente debemos trabajar teniendo en cuenta las intensidades obtenidas para el surfactante sólo y para el surfactante + F y 2) tener un estado de referencia.

Los ensayos directamente implicados en la determinación del número de agregación que buscamos son los 3-6. Como se puede observar, en todos se ha mantenido constante la concentración de F y se ha variado la de quencher para determinadas concentraciones de SPFO constantes.

Por último, se obtuvo la anchura temporal de cada canal (trabajamos con 512 canales), o lo que es lo mismo la BASE DE TIEMPOS, porque en definitiva lo que se recoge experimentalmente son intensidades de fluorescencia para los 512 canales de barrido, pero se necesita conocer la correspondencia temporal para poder finalmente hacer una representación de  $\log I(t)$  vs.  $t$ . Se obtuvo una base de tiempos de 137.9 ps/canal.

En las Figuras 3.43-3.46 se representa  $\log I(t)$  vs.  $t$  para los ensayos 3, 4, 5 y 6. Como puede observarse, el hábito de las curvas es

análogo al presentado en la Figura 1.7 del Capítulo I para el caso de quenching no estático con quencher totalmente micelizado (caso II), con un comportamiento claramente no exponencial. Consecuentemente, las medidas experimentales se han ajustado, haciendo uso de un algoritmo Marquardt a una expresión del tipo (ecuación 1.79):

$$I(t)/I(0) = \exp \left[ -[t/\tau_0 - \langle q \rangle (1 - e^{-kqt})] \right]$$

o bien,

$$I(t) = A_1 \exp \left[ -A_2 t - A_3 (1 - e^{-A_4 t}) \right] \quad (3.4)$$

siendo

$$A_1 = I(0)$$

$$A_2 = 1/\tau_0$$

$$A_3 = \langle q \rangle = [Q]/[M] = \frac{[Q] \bar{n}}{[Surf] - CMC}$$

$$A_4 = k_q$$

Del valor obtenido para el coeficiente de ajuste  $A_3$  en cada ensayo podremos determinar el número de agregación  $\bar{n}$ , puesto que conocemos  $[Q]$ ,  $[Surf]$  y la CMC ( $32.5 \times 10^{-3}$  M).

En la Tabla 3.17 se resume la estadística del ajuste y los números de agregación obtenidos. Como puede observarse, el valor medio de este número de agregación ha resultado ser de 9-10, a excepción de uno de los ensayos, que ha conducido a un valor de 4.9. Estos resultados concuerdan satisfactoriamente con la bibliografía<sup>4</sup>.

Los valores de  $\log I(t)$  vs  $t$  calculados a partir del ajuste se representan con línea sólidas junto a los datos experimentales en las Figuras 3.43-3.46.

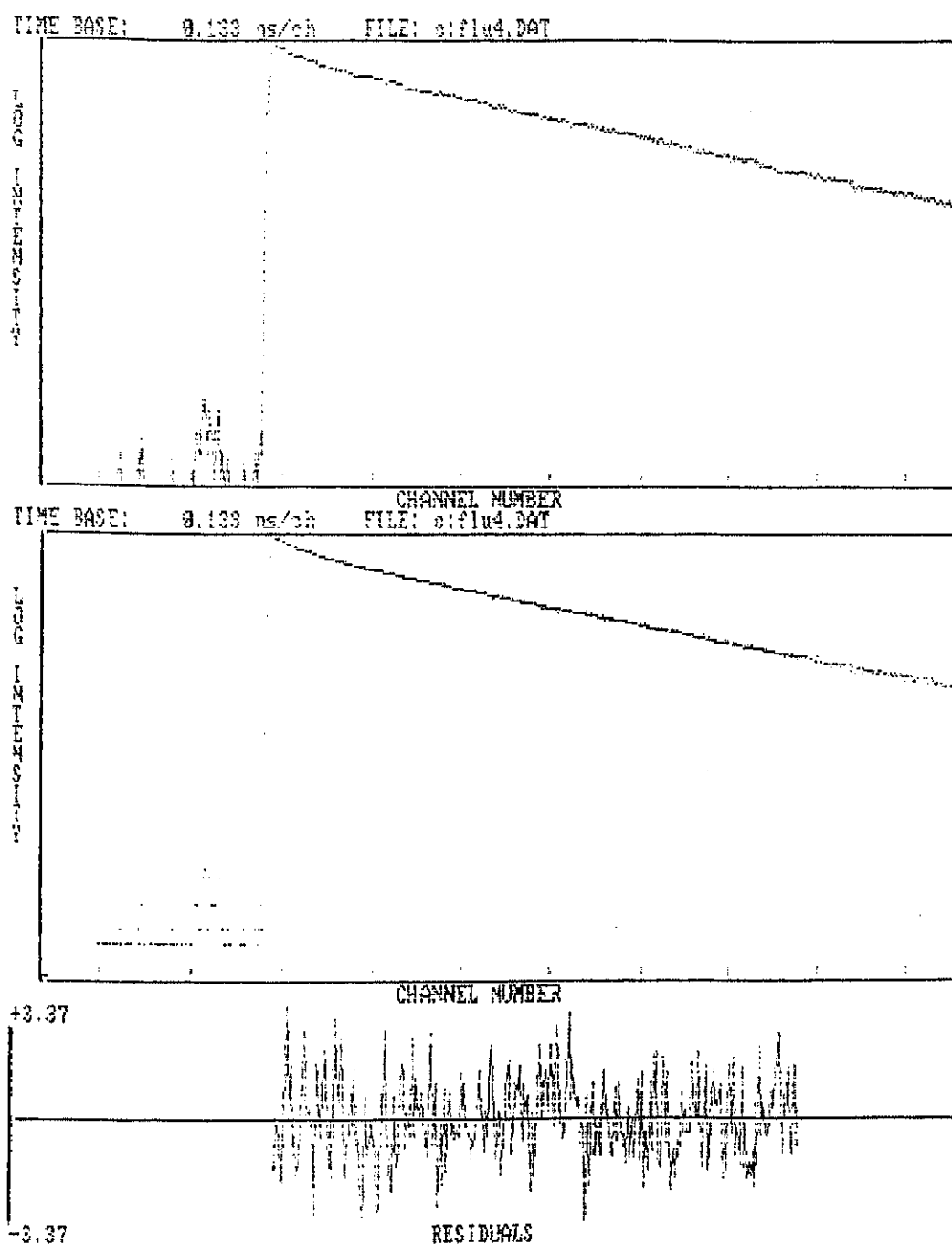


FIGURA 3.43.- Valores experimentales y calculados de  $\log I(t)$  vs.  $t$  para  $[SPFO] = 0.060$  M y  $[Q] = 0.001$  M.

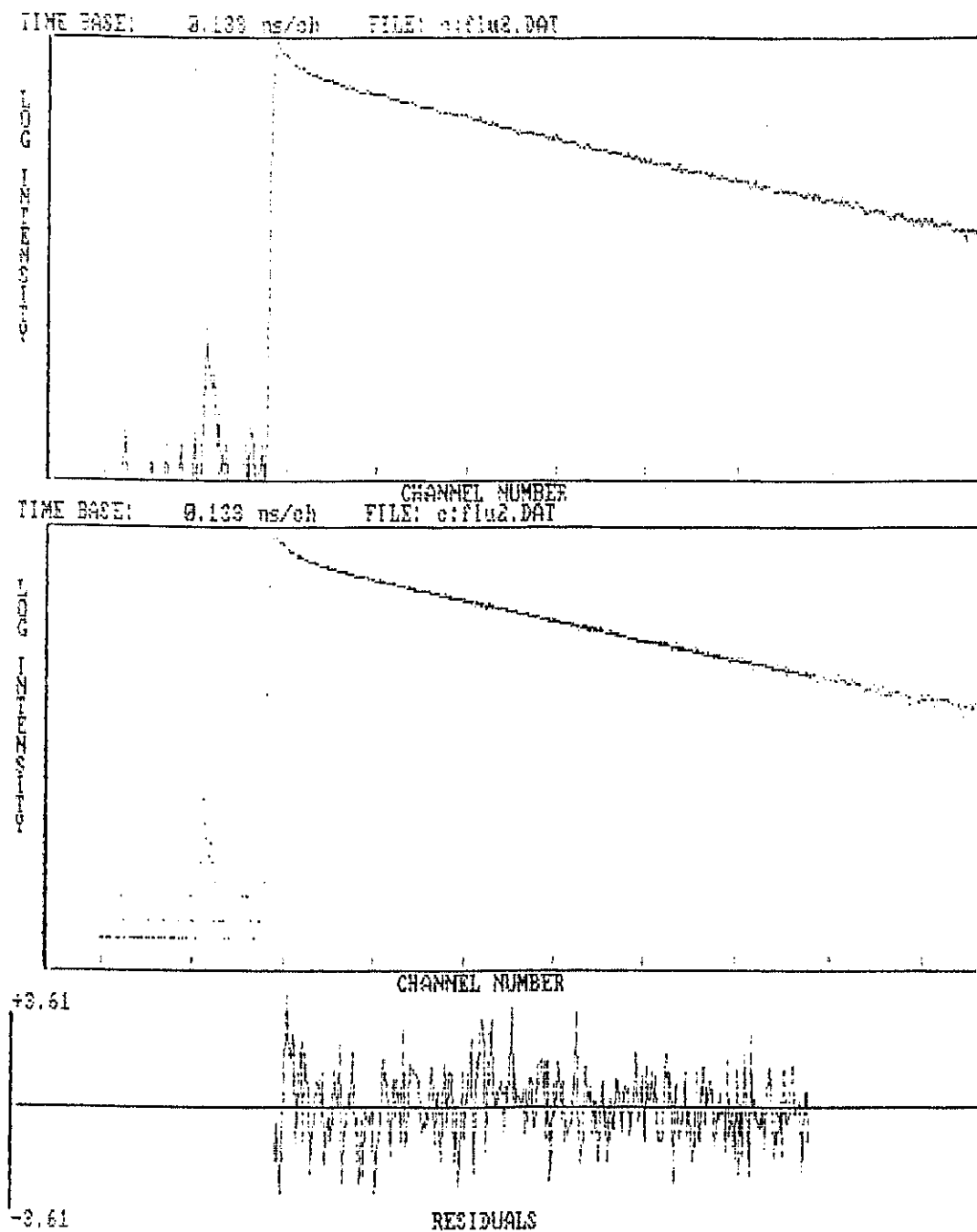


FIGURA 3.44.- Valores experimentales y calculados de  $\log I(t)$  vs.  $t$  para  $[SPF0] = 0.060$  M y  $[Q] = 0.003$  M.

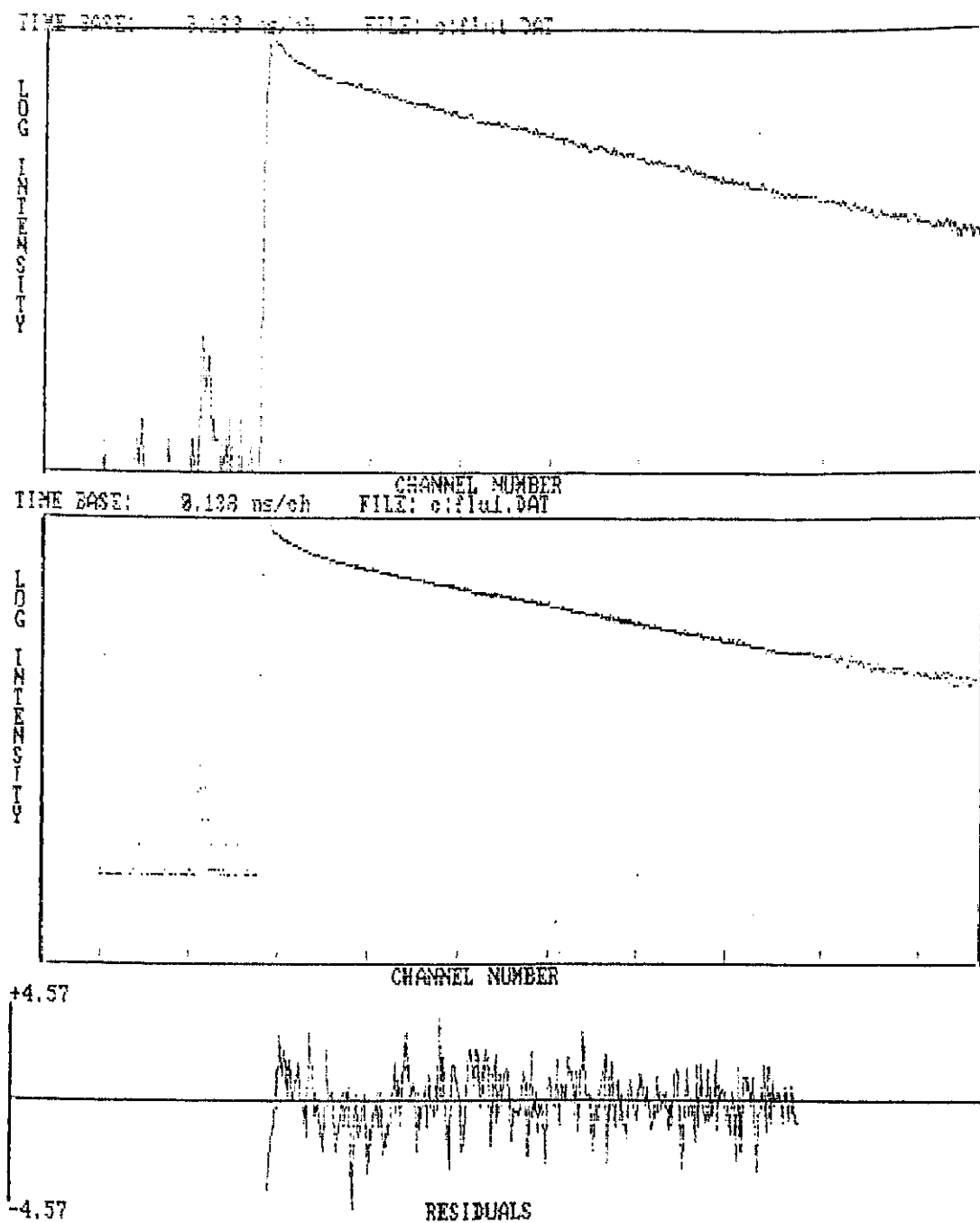


FIGURA 3.45.- Valores experimentales y calculados de  $\log I(t)$  vs.  $t$  para  $[SPFO] = 0.090 \text{ M}$  y  $[Q] = 0.004 \text{ M}$ .

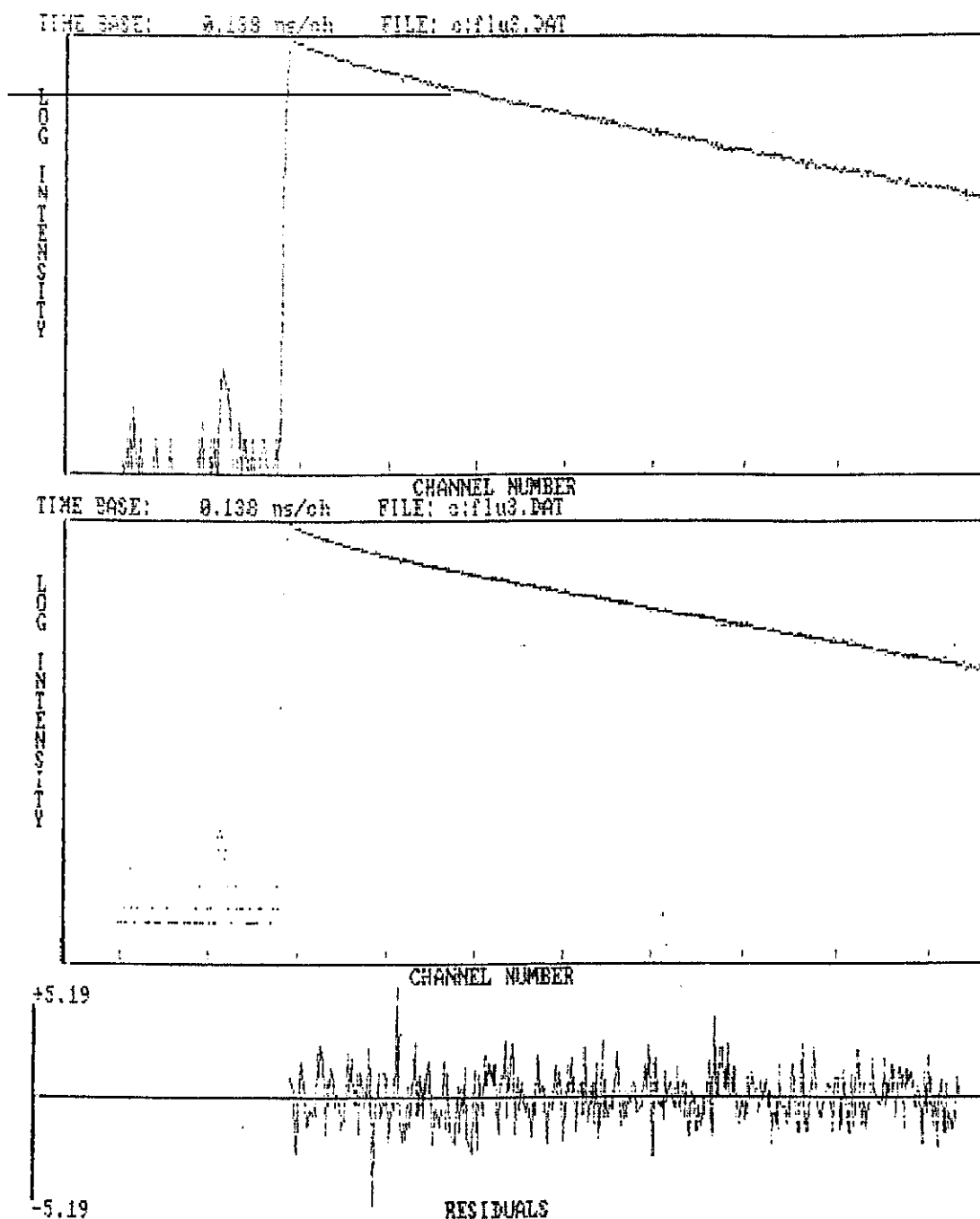


FIGURA 3.46.- Valores experimentales y calculados de  $\log I(t)$  vs.  $t$  para  $[SPFO] = 0.090 \text{ M}$  y  $[Q] = 0.002 \text{ M}$ .

TABLA 3.17.- Estadística del ajuste de la expresión 1.79 y números de agregación resultantes para el SPFO.

[SPFO]	[Q]	$\Lambda_1$	$\Lambda_2$	$\Lambda_3$	$\Lambda_4$	n	$\chi^2$
$\bar{H}$							
0.060	0.001	10283.6	0.058	0.315	0.303	8.8	1.55
0.060	0.003	9108.9	0.064	0.521	0.534	4.9	1.44
0.090	0.004	9173.7	0.065	0.667	0.409	9.7	1.49
0.090	0.002	10004.1	0.056	0.340	0.252	9.9	1.54
						$\bar{n}=9.5$	

## III.3.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Zielinski, R.; Ikeda, S.; Nomura, H.; Kato, S. *J. Colloid Int. Sci.*, 1987, 119, 398.
- 2.- Evans, D.F.; Allen, M.; Ninham, B.W.; Founda, A. *J. Solution Chem.*, 1984, 13, 87.
- 3.- Miura, M.; Kodama, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1972, 45, 428.
- 4.- Georges, J.; Desmettre, S. *J. Colloid Int. Sci.*, 1987, 118, 192.
- 5.- Palepu, R.; Reinsborough, V.C. *Can. J. Chem.*, 1988, 66, 325.
- 6.- Turro, N.J.; Lee, P.C.C. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 3367.
- 7.- Muller, N.; Simsohn, M. *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 942.
- 8.- Zana, R.; Yiv, S.; Strazielle, C.; Lianos, P. *J. Colloid Int. Sci.*, 1981, 80, 208.
- 9.- Rauh, S.; Knoche, W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1985, 81, 2551.
- 10.- Kato, S.; Nomura, H.; Miyahara, Y. *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 5417.
- 11.- Lianos, P.; Zana, R. *J. Colloid Int. Sci.*, 1981, 84, 100.
- 12.- Aicart, E.; Jobe, D.J.; Skalski, B.; Verrall, R.E. *J. Phys. Chem.*, 1992, en prensa.
- 13.- Tartar, H.V.; Lelong, A.L.M. *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, 1185.
- 14.- Tartar, H.V.; Lelong, A.L.M. *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, 1195.
- 15.- Waka, Y.; Hamamoto, K.; Mataga, N. *Chem. Phys. Lett.*, 1978, 53, 242.
- 16.- Zana, R.; Lianos, P. *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 76, 62.



## CAPITULO IV

### DISCUSION

#### IV.1.- SDS + $\beta$ -CD.

Para este sistema sólo se ha medido velocidad del sonido. No se han hecho los correspondientes estudios de relajación ultrasónica, conductividad y fluorescencia por las siguientes razones.

Yasunaga et al.<sup>1</sup> han medido la absorción ultrasónica de disoluciones acuosas de SDS haciendo uso del método de reverberación para frecuencias inferiores a 1 MHz y del método de pulsos para frecuencias superiores a 1 MHz. Para concentraciones comprendidas entre 6.5 mM y 100 mM la frecuencia de relajación correspondiente al equilibrio monómero-micela oscila entre 50 kHz y 170 kHz, es decir, está fuera por completo del rango de frecuencias asequibles con la técnica de pulsos y la Eggers utilizada en este trabajo.

El estudio de fluorescencia tampoco se ha llevado a cabo porque el número de agregación de las micelas de SDS esta determinado en la

literatura por otros autores y por otras técnicas<sup>2</sup> y tiene el valor de  $\bar{n} = 71$ .

También se ha obviado el estudio de conductividad por estar ya efectuado por Reinsborough et al.<sup>3</sup> y porque se ha comprobado para el resto de los sistemas que no aporta ninguna información adicional a la suministrada por la velocidad del sonido, siendo ésta la técnica a su vez más precisa a la hora de determinar todos los cambios estructurales, por pequeños que éstos sean, que tienen lugar en nuestros sistemas.

Así, basándonos únicamente en la información aportada por la velocidad del sonido, el SDS (que es un surfactante típicamente aniónico con 12 átomos de C en su cadena y un grupo sulfato en la cabeza) forma micelas a partir de una concentración micelar crítica,  $CMC_1$ , que ha resultado ser 8.44 mM y presenta un segundo cambio  $CMC_2$  a una concentración de 20.39 mM. El valor obtenido para  $CMC_1$  está en una muy buena concordancia con el obtenido para la CMC del SDS a partir de otras técnicas<sup>4,5</sup>. La  $CMC_2$  no ha sido habitualmente detectada como tal porque en la mayoría de los estudios no se han realizado medidas exhaustivas en el entorno de 20 mM. Miura et al.<sup>4</sup>, a partir de velocidad del sonido, conductividad, fluorescencia, viscosidad, etc., han detectado una  $CMC_2$  aproximadamente a 65 mM. Reiss-Husson et al.<sup>6</sup> también han estudiado esta  $CMC_2$  en presencia de sales. Estos investigadores asignan la  $CMC_2$  a un cambio en la estructura de la micela pasando de esfera a varilla. Sin embargo nuestras medidas de velocidad del sonido han sido realizadas en un rango mas pequeño de concentración. El valor de  $CMC_2$  de ambos grupos difiere notablemente del obtenido por nosotros, lo que nos induce a pensar que la  $CMC_2$  determinada aquí se debe a un proceso distinto del conocido cambio

esfera-varilla. Intentar asignar este segundo cambio detectado en este trabajo sólo a partir de medidas de velocidad del sonido es practicamente imposible, puesto que se deberían realizar medidas de alta precisión con otras técnicas, estudio que cae fuera del objeto de este memoria. Por ello, intentar justificar la  $CMC_2 \approx 20$  mM como debida a un cambio en la micela del tipo esfera-prolate, oblate, etc., sería pura especulación.

En presencia de  $\beta$ -CD el SDS forma un complejo de inclusión según el esquema:



El complejo formado presenta una estequiometría fundamentalmente 1:1, con un 26% de contribución de complejo 2:1, dato que está en concordancia con el aportado por otras técnicas, fundamentalmente conductométricas<sup>3</sup>.

En presencia de ciclodextrina también se forman micelas aunque lógicamente a una concentración distinta de la CMC cuando el surfactante está en ausencia de cualquier aditivo. Esta concentración ha sido denominada a lo largo de este trabajo como *concentración micelar crítica aparente* ( $CMC^*$ ), o lo que es lo mismo, la concentración micelar crítica del sistema ciclodextrina-surfactante. Puesto que todo el surfactante presente en el seno de la disolución se invierte en la existencia de monómeros libres y de complejo, podríamos decir que:

$$CMC^* = [SDS]_f + [SDS]_{assoc} = [SDS]_f + [\beta\text{-CD}]/A \quad (4.1)$$

Es decir, cuando se formen las micelas de DTAB en presencia de

ciclodextrina tendremos en la disolución, por una parte una concentración de micelas que viene dada por la expresión,

$$C_m = [\text{SDS}]_{\text{tot}} - \text{CMC}^* = [\text{SDS}]_{\text{tot}} - [\text{SDS}]_f - [\beta\text{-CD}]/A \quad (4.2)$$

, una determinada concentración de complejo y una concentración de monómeros libres en disolución,  $[\text{SDS}]_f$ .

A la vista de la Figura 3.11 se observa que, a medida que aumenta la concentración de ciclodextrina la  $\text{CMC}^*$  del sistema va aumentando. Según la expresión 4.1, tenemos dos contribuciones a la  $\text{CMC}^*$ ,  $[\text{SDS}]_f$  y  $[\text{SDS}]_{\text{asoc}}$ . Como se puede observar en la Figura 3.11,  $[\text{SDS}]_f$ , si bien muestra un ligerísimo descenso, se mantiene básicamente constante. Ello implica que el aumento de la  $\text{CMC}^*$ , con la adición de  $[\beta\text{-CD}]$ , se corresponde con el aumento de la concentración de surfactante en forma de complejo con la ciclodextrina. Es decir, la presencia de ciclodextrina modifica la concentración a partir de la cuál se forman micelas, pero no porque varíe el valor de la CMC del mismo sino porque hasta que toda la ciclodextrina es acomplejada, no se dispone de monómeros asequibles al proceso de micelización.

Por otra parte, a la vista de la Figura 3.11, podemos concluir que los resultados obtenidos a partir de  $u$  vs.  $[\text{SDS}]$  en el sentido de formación de micelas en presencia de ciclodextrina, están en plena concordancia con los obtenidos en el estudio de  $u$  vs.  $[\beta\text{-CD}]$  (con  $[\text{SDS}] > \text{CMC}$ ) cuando se van destruyendo las micelas por formación de complejo.

Por otro lado, los valores de la  $\text{CMC}_2^*$  de la Tabla 3.3 aumentan con la adición de ciclodextrina, hecho que, análogamente a la  $\text{CMC}_1^*$ , se justifica por el aumento de la concentración de surfactante en forma de complejo.

Otra información de suma importancia que nos suministra la medida de la velocidad del sonido es la influencia de la ciclodextrina, y por tanto del proceso de complejación, en el número de agregación del sistema. Según la bibliografía<sup>2</sup>, ya hemos dicho que éste es 71 para el SDS en disolución acuosa. La presencia de ciclodextrina lleva implícito un proceso de complejación CD:S que influye en el equilibrio de micelización original. Pero esta influencia puede tener lugar de varias formas: se pueden ver modificados los parámetros característicos del surfactante puro por la simple formación del complejo sin que éste participe o forme parte en ninguna forma de la micela o, por el contrario, podría ocurrir que el proceso de formación de micelas se vea afectado directamente porque, bien la ciclodextrina, o bien el complejo, forme parte de la micela. En la Figura 4.1, se han representado los valores de  $u$  vs.  $[SDS]$  para todas las series medidas, incluido el surfactante puro en ausencia de ciclodextrina. Se observa que, dentro del error experimental, las pendientes son similares en el tramo post-micelar ( $S_m \neq 0$ , Tabla 3.3), independientemente de la concentración de  $\beta$ -CD, es decir, si se asume que la concentración de complejo es básicamente constante en la zona post-micelar, todos los cambios que experimenta la velocidad del sonido en esta zona deben ser asignados única y exclusivamente a las micelas existentes. Ello implica que éstas parecen ser las mismas independientemente de la  $\beta$ -CD que haya presente en la disolución, o lo que es lo mismo, la ciclodextrina no forma parte de la micela, manteniéndose inalterable el número de agregación del surfactante puro.

No obstante, quizá la aportación más importante y novedosa del estudio de la velocidad del sonido sea la determinación de la constante de asociación del complejo, asumiendo como válido el esquema

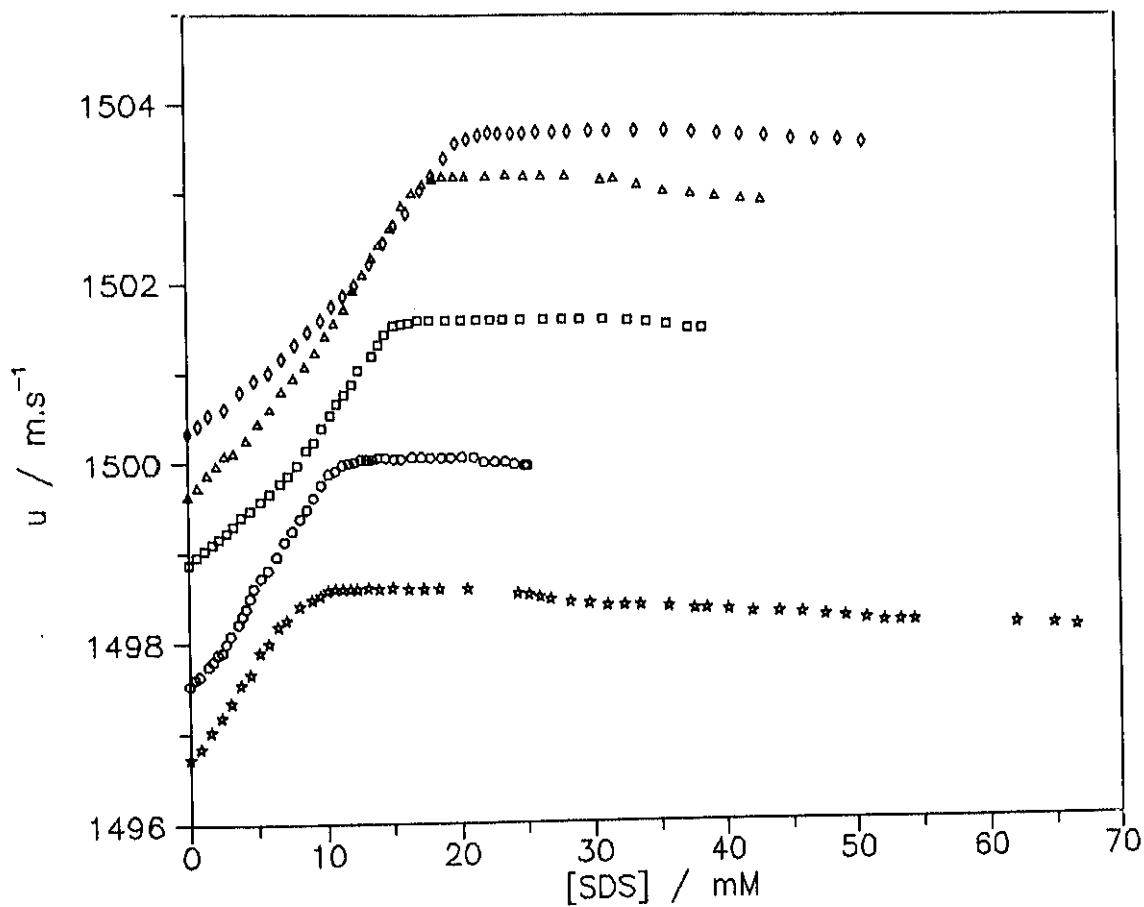


FIGURA 4.1.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de SDS para distintas concentraciones de  $\beta$ -CD:  $\star$  , 0.000 M;  $\circ$  , 0.003 M;  $\square$  , 0.009 M;  $\triangle$  , 0.012 M;  $\diamond$  , 0.015 M.

de reacción I anteriormente propuesto. En el Capítulo I de este trabajo, en los apartados de velocidad del sonido y conductividad se ha explicado detalladamente el nuevo método propuesto por nosotros para determinar esta constante de asociación,  $K$ , a partir de medidas de velocidad del sonido y ha sido comparada y contrastada con el método habitual hasta el momento en la bibliografía, fundamentalmente a partir de medidas de conductividad.

En el sistema que nos ocupa, la constante  $K$  ha sido determinada haciendo uso de este método. Observamos en la Figura 3.13, a modo de ejemplo, una representación de los valores experimentales de  $\Delta u$  vs.  $f$ , calculada ésta última según la expresión 1.29, siendo  $C_h = [\beta\text{-CD}] = 0.0089 \text{ M}$ ,  $C_g$  la experimental y dando a  $K$  valores aleatorios entre 1 y 20000. Este tipo de curvas han sido calculadas para todas las concentraciones de  $C_h$  medidas, pero por claridad sólo se ha representado una. En todos los casos las curvas resultantes han presentado hábitos perfectamente ajustables, tal y como se explicó en su momento, a funciones del tipo tangente con dos coeficientes de ajuste que modelaran la asíntota y la curvatura según los casos.

Del ajuste no lineal con el correspondiente algoritmo Marquardt se obtuvo un valor medio de  $(500 \pm 100) \text{ M}^{-1}$  para la constante de asociación del complejo  $\beta\text{-CD:SDS}$ .

De la Tabla 3.3 se desprende que, dentro del error experimental, hemos obtenido el mismo valor para la constante, independientemente de la concentración de ciclodextrina a la que nos encontramos, hecho que cabría esperar desde un punto de vista rigurosamente termodinámico para una constante de equilibrio. No obstante, no ocurre lo mismo para los valores de  $K$  aportados por los grupos de investigación de Reinsborough<sup>7,8</sup> y Satake<sup>9,10</sup>, quienes, tal y como se explicó en su

momento obtienen dichas constantes ajustando sus valores de conductividad  $\Delta\Lambda$  linealmente con  $f$ . Ello, como ya sabemos, implica suponer que, bien esté el monómero libre en disolución o acomplejado con la ciclodextrina, la movilidad del contraión es exactamente la misma, lo cuál no es cierto como ellos mismos han podido comprobar a través de medidas de e.m.f.<sup>11,12</sup>. Este error les conduce a valores de  $K$  un orden de magnitud mayores que los nuestros y dependientes de la concentración de  $\beta$ -CD.

En la Tabla 4.1 se han recopilado los valores de  $K$  para varios complejos de inclusión, obtenidos por varios grupos de investigación y haciendo uso de diversas técnicas experimentales. Para el sistema SDS +  $\beta$ -CD, que ahora nos ocupa, Okubo et al.<sup>13</sup>, con una técnica de relajación de flujo retenido y considerando también el mecanismo de reacción I obtienen una  $K=356 \text{ M}^{-1}$ . A partir de medidas de conductividad, Satake et al.<sup>9</sup> han obtenido un valor de  $3630 \text{ M}^{-1}$  cuando  $C_s = 2.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ , mientras que Reinsborough et al.<sup>8</sup> reportan valores desde  $7230$  hasta  $1380 \text{ M}^{-1}$ , dependiendo de la concentración de surfactante. Por otro lado, Shmer et al.<sup>14</sup>, a partir de medidas calorimétricas y con una relación semiempírica, han determinado recientemente para  $\beta$ -CD y varias sustancias orgánicas valores de  $K$  un orden de magnitud menor que con el modelo de Satake. En resumen, cuando se utilizan propiedades experimentales para la obtención de la constante de asociación del complejo y no se asume ninguna suposición, los valores de  $K$  obtenidos para el complejo  $\beta$ -CD:SDS oscilan entre  $300\text{--}500 \text{ M}^{-1}$  aproximadamente, mientras que con métodos conductimétricos y suponiendo  $\Delta\Lambda$  lineal con el grado de avance  $f$ , se obtienen constantes mucho mayores y dependientes de las concentraciones de las especies implicadas.



TABLA 4.1.- Valores de la constante de asociación K para varios sistemas CD + S obtenidas por diversos investigadores.

SISTEMA	K / M <sup>-1</sup>	
	Este trabajo	Bibliografía
SDS + $\beta$ -CD	500	356 <sup>13</sup> , 3630 <sup>9</sup> ( $C_s = 2.6$ mM) 7230-2310 <sup>8</sup> ( $1$ mM < $C_s$ < $5$ mM)
SDS + $\alpha$ -CD		160 <sup>13</sup> , 1120 <sup>9</sup> ( $C_s = 2.7$ mM) 754 <sup>8</sup> ( $C_s = 2$ mM)
DTAB + $\beta$ -CD	394	
DTAB(R) + $\beta$ -CD		590 <sup>19</sup>
C <sub>10</sub> SO <sub>3</sub> Na + $\beta$ -CD		180 <sup>13</sup> , 4090 <sup>9</sup> ( $C_s = 2.5$ mM)
SPFO + $\beta$ -CD	333	4500 <sup>8</sup> ( $C_s = 5$ mM)

Consecuentemente, nuestra K para el sistema SDS +  $\beta$ -CD, con un valor de 500 M<sup>-1</sup>, es intermedia entre los valores suministrados por técnicas de relajación y los aportados por las medidas de conductividad de Satake et al. y Reinsborough et. al., pero mucho mas próxima a los primeros. Es importante resaltar el hecho de que es la primera vez que se hace uso de una propiedad como la velocidad del sonido para determinar constantes de asociación de complejos de inclusión.

En la Figura 3.10 junto con los valores experimentales de  $\Delta u$  vs. [SDS] figuran los calculados a partir de la expresión 1.29 y 3.2 con la K obtenida, observándose una concordancia excelente que confirma de nuevo la bondad de nuestros ajustes.

#### IV.2.- DTAB + $\beta$ -CD.

En este trabajo se han estudiado las siguientes propiedades para el sistema DTAB +  $\beta$ -CD: velocidad del sonido, absorción ultrasónica y conductividad. No se ha medido fluorescencia inducida por láser porque el número de agregación de las micelas de DTAB está determinado en la literatura<sup>15,16</sup> ( $\bar{n} = 40$ ), y como se ha justificado anteriormente en este Capítulo el número de agregación no parece verse afectado por la presencia de ciclodextrina (ver Figura 3.4). Con las técnicas utilizadas cabe esperar que el sistema quede bien caracterizado, tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético y dinámico.

A partir de las medidas de velocidad del sonido se ha comprobado que el DTAB forma micelas en disolución acuosa a partir de una concentración de  $6.65 \times 10^{-2}$  M, su concentración micelar crítica, en aceptable concordancia con la bibliografía<sup>17,18</sup>.

En presencia de  $\beta$ -CD, el DTAB forma un complejo de inclusión  $\beta$ -CD:DTAB, según el mismo esquema de reacción i propuesto para el complejo  $\beta$ -CD:SDS. El complejo formado presenta una estequiometría fundamentalmente 1:1, con cierta contribución (aproximadamente un 8%) de complejo 2:1. Posiblemente, esta menor participación de complejo 2:1 con respecto al 26% obtenido para el complejo  $\beta$ -CD:SDS se deba a la mayor longitud de la cadena hidrofóbica del monómero SDS (12 átomos

de carbono) comparada con la cadena del DTAB (10 carbonos) favoreciéndose en el SDS la mayor influencia de una segunda cavidad de otra  $\beta$ -CD sobre una misma molécula de surfactante.

Por otra parte, la concentración a partir de la cual se forman micelas en presencia de  $\beta$ -CD ( $CMC^*$ ), se desplaza a mayores concentraciones con respecto al surfactante puro (Figura 3.4). Estos valores de  $CMC^*$ , representados frente a la  $[\beta\text{-CD}]$  en la Figura 3.6 aumentan linealmente con la  $[\beta\text{-CD}]$  presente. Según la expresión 4.1, tenemos dos contribuciones a la  $CMC^*$ ,  $[DTAB]_f$  y  $[DTAB]_{asoc}$ . Como se puede observar en la citada Figura 3.6,  $[DTAB]_f$  es aproximadamente constante con la concentración de ciclodextrina. Es decir, nos encontramos en un caso totalmente análogo al del complejo  $\beta\text{-CD}:\text{SDS}$  discutido anteriormente, por lo que lo comentado allí en este aspecto es también válido. en el presente caso.

Esta información de la  $CMC^*$  y de la concentración de monómeros libres obtenida a través de medidas de velocidad del sonido, ha sido confirmada y corroborada por el estudio efectuado mediante medidas de conductividad. Por el hecho de haber llevado a cabo dicho estudio a diferentes concentraciones de DTAB, siempre por encima de la CMC del surfactante puro, y en función de la concentración de ciclodextrina, se han determinado los valores de  $CMC^*$  y  $[DTAB]_f$ , pero en sentido contrario al de velocidad del sonido. Es decir, si bien en las medidas de  $u$  se veía cómo se iban formando las micelas en presencia de  $\beta$ -CD y de complejo, en el caso de conductividad, inicialmente se parte de disoluciones micelares y se va añadiendo ciclodextrina con lo que se estudia cómo se destruyen dichas micelas debido a la formación del complejo de inclusión.

En la Figura 3.38, donde se representan los datos experimentales

de  $\Delta\lambda$  vs.  $[\beta\text{-CD}]$ , se observa que el hábito de las curvas de conductividad presenta un máximo que se ha interpretado como la CMC<sup>\*</sup> del sistema, o dicho de otro modo, como el punto en que todas las micelas han sido destruidas. Si inicialmente tenemos micelas en disolución, al añadir  $\beta\text{-CD}$  la conductividad molar aumenta porque el contraión está más móvil cuando el monómero está incluido en la cavidad que cuando está formando parte de la micela. Cuando éstas desaparecen porque ya no existe el suficiente número de monómeros, cualquier adición de  $\beta\text{-CD}$  repercute en la formación de más complejo y evidentemente la movilidad del contraión cuando el monómero está incluido en la cavidad de la ciclodextrina disminuye; de ahí, que la conductividad molar también disminuya con la  $[\beta\text{-CD}]$  una vez sobrepasado el máximo.

Por otra parte, a la vista de la Figura 3.39, podemos concluir que los resultados obtenidos a partir de la velocidad del sonido en el sentido de formación de micelas (por adición de surfactante) son concordantes con los obtenidos mediante conductividad en el sentido de destrucción de las mismas, por adición de  $\beta\text{-CD}$  para formar el complejo.

Para analizar la influencia que la  $\beta\text{-CD}$  o el complejo pueda tener en el número de agregación de la micela, en la Figura 3.4, se han representado los valores de  $u$  vs.  $[\text{DTAB}]$  para todas las series medidas, incluido el surfactante puro en ausencia de ciclodextrina, y en la Tabla 3.1 figuran los valores de las pendientes  $S_m$  para los tramos post-micelares. Se observa que, dentro del error experimental, dichas pendientes post-micelares son análogas lo que implica que, como en el sistema  $\text{SDS} + \beta\text{-CD}$ , la ciclodextrina no forma parte de la micela, manteniéndose constante el número de agregación del

surfactante puro.

Por último, también se ha calculado la constante de asociación del complejo  $\beta$ -CD:DTAB, procediendo de una forma similar al sistema  $\beta$ -CD:SDS. Se ha obtenido un valor medio de  $(394 \pm 80) \text{ M}^{-1}$ . Los valores calculados de  $\Delta u$  se han representado, junto con los experimentales, frente a la  $[\text{DTAB}]$  en la Figura 3.5. La comparación de ambos conduce a una muy aceptable concordancia.

Turro et al.<sup>19</sup>, han realizado medidas de fosforescencia para el sistema formado por la  $\beta$ -CD y un DTAB sustituido, obteniendo un valor de  $K=590 \text{ M}^{-1}$ , consistente con el obtenido por nosotros, lo que reafirma la validez del método semiempírico propuesto en esta Memoria para obtener  $K$  a partir de la velocidad del sonido.

Hasta este punto, a través de los resultados de velocidad del sonido y conductividad hemos obtenido una abundante información, fundamentalmente termodinámica, del sistema objeto de estudio. Es interesante, por tanto, poder disponer de información complementaria con respecto a los equilibrios implicados de micelización y de complejación, así como los respectivas constantes de velocidad. Para ello, se ha llevado a cabo en este trabajo un estudio cinético del sistema DTAB +  $\beta$ -CD, haciendo uso de una técnica de relajación como la absorción ultrasónica. En el Capítulo III se han presentado todas las curvas de relajación para distintas concentraciones medidas. Es objeto del presente Capítulo el asignar los distintos procesos de relajación y discutir los parámetros obtenidos.

En principio, teniendo en cuenta las medidas efectuadas por Okubo haciendo uso también de una técnica de relajación<sup>13</sup> la velocidad con que el monómero de DTAB se incluye en la cavidad de la  $\beta$ -CD es tan pequeña que la frecuencia de relajación correspondiente a este

equilibrio es muy inferior y cae fuera por completo del rango de frecuencias estudiado en este trabajo.

Tal y como se apuntó también en el primer capítulo, en las disoluciones micelares tenemos dos equilibrios implicados: uno muy lento de formación-destrucción de micelas a partir de  $n$  monómeros y otro más rápido que implica el intercambio entre la micela y la disolución de un monómero. El primero cae fuera del rango estudiado y es el segundo el que de alguna forma puede estar influenciado por la simultánea formación del complejo.

Los monómeros que se intercambian podrían en principio proceder de la fracción de monómeros libres en disolución o bien de la fracción de monómeros incluidos en las cavidades de la ciclodextrina. Ahora bien, siendo la velocidad de disociación del complejo tan pequeña, podemos considerar que el DTAB incluido en el complejo 1:1, es inaccesible al intercambio. Consecuentemente, sólo se considerará la concentración de DTAB que puede intercambiarse con la micela, es decir,  $[\text{DTAB}]_f (\cong \text{CMC} = 0.066 \text{ M})$ . Teniendo en cuenta este hecho, para aquellas soluciones en que la concentración total de surfactante sea tal que existan micelas en presencia de complejo (Figuras 3.26 y 3.27), la absorción ultrasónica,  $f_{r1}$ , localizada en torno a 1 MHz, se asigna al citado equilibrio micela-monómero. Observamos en la Tabla 3.11 que esta frecuencia muestra cierta tendencia a disminuir a medida que disminuye la concentración de micelas. Aplicando el modelo de Aniansson-Wall para micelas puras<sup>20,21</sup> explicado en el Capítulo I (apartado de relajación ultrasónica), tendremos para este proceso de relajación,

$$2\pi f_{r1} = 1/\tau_1 = \frac{k^-}{\sigma^2} + \frac{k^-}{n} - \frac{C_m}{CMC} \quad (4.3)$$

$$y \quad \mu_{max1} = (A_1 f_{r1} u)/2 = \frac{\pi \Delta V^2 CMC}{2 RT \beta_0} - \frac{\Gamma}{1 + \Gamma} \quad (4.4)$$

$$\Gamma = \frac{\sigma^2}{n} - \frac{C_m}{CMC} \quad (4.5)$$

donde  $\tau_1$  es el tiempo de relajación correspondiente al proceso de intercambio monómero-micela,  $\mu_{max1}$  es la absorción máxima por longitud de onda,  $u$  es la velocidad del sonido,  $\beta_0$  es la compresibilidad adiabática del disolvente y  $\Delta V$  el cambio de volumen medio asociado con el proceso. Como se ha apuntado con anterioridad, Okubo et al.<sup>13</sup> pusieron de manifiesto que la cinética para la inclusión del surfactante en la cavidad de la ciclodextrina es mucho más lenta que el proceso de intercambio monómero-micela y por lo tanto, mientras este proceso de relajación ( $f_{r1}$ ) tiene lugar, la fracción de DTAB acomplejado es considerado inaccesible al intercambio con la micela, asumiendo de esta forma que la CMC en la ecuación coincide con la concentración de monómeros libres. Con esta idea y los datos ultrasónicos resumidos en la Tabla 3.11, se representan en la Figura 4.2 los valores de  $2\pi f_{r1}$  vs.  $C_m/CMC$ , obteniéndose los siguientes resultados para la pendiente y la ordenada en el origen:

$$k^-/n = 5.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$k^-/\sigma^2 = 0.55 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

El valor para  $k^-/n$  es comparable al valor obtenido por Kato et al.<sup>22</sup> para el surfactante puro en ausencia de  $\beta$ -CD,  $7.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Sin embargo, el valor que el mismo autor determinó para  $k^-/\sigma^2$ ,  $3.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , es algo mayor que el obtenido en este trabajo para el DTAB en

presencia de ciclodextrina. Es más, el cociente entre ambas magnitudes, que suministra el valor de  $\sigma^2/n$  ha resultado ser 10, bastante mayor que el correspondiente valor en ausencia de ciclodextrina, 2.7. Este aumento puede deberse, en principio, a un aumento en la polidispersidad de la distribución de tamaños micelares ( $\sigma$ ), a una disminución de dicho tamaño ( $n$ ), o bien a la confluencia de ambos factores. Sin embargo sólo se debe a un aumento de ( $\sigma$ ), pues ya se ha razonado a partir de medidas de la velocidad del sonido, que ( $n$ ) no está afectado por la presencia de ciclodextrina o complejo.

En la Figura 4.2 también se muestra una representación de  $\mu_{\max}$  vs.  $C_m/CMC$  para este mismo proceso en ausencia ( $\mu_{\max}^0$ ) y en presencia ( $\mu_{\max}$ ) de ciclodextrina, y, como puede en la Figura, existe una gran discrepancia entre ambas curvas. Puesto que la mayoría de los factores que contribuyen a  $\mu_{\max}$  son constantes y aproximadamente iguales para ambas soluciones, la gran diferencia entre  $\mu_{\max}^0$  y  $\mu_{\max}$  debe reflejar la diferencia en  $\Delta V$  para el proceso de intercambio. Así, el proceso de inclusión del surfactante en la cavidad de la ciclodextrina parece contribuir al cambio de volumen que tiene lugar cuando un monómero de surfactante pasa del seno de la disolución a formar parte de la micela o viceversa. Se han calculado los valores de  $\Delta V$  para cada caso y se han representando frente a la concentración de micelas,  $C_m$ , en la Figura 4.3. Se observa cómo, en contra de lo que en principio cabría esperar, la magnitud  $\Delta V$  no es independiente de la concentración micelar y es más, el valor de  $\Delta V$  para la mayor concentración es más pequeño que el valor de  $\Delta V$  obtenido en ausencia de  $\beta$ -CD,  $4.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Es decir, la dependencia de  $\Delta V$  con  $C_m$  parece mostrar la confluencia de más de una contribución a  $\Delta V$ .



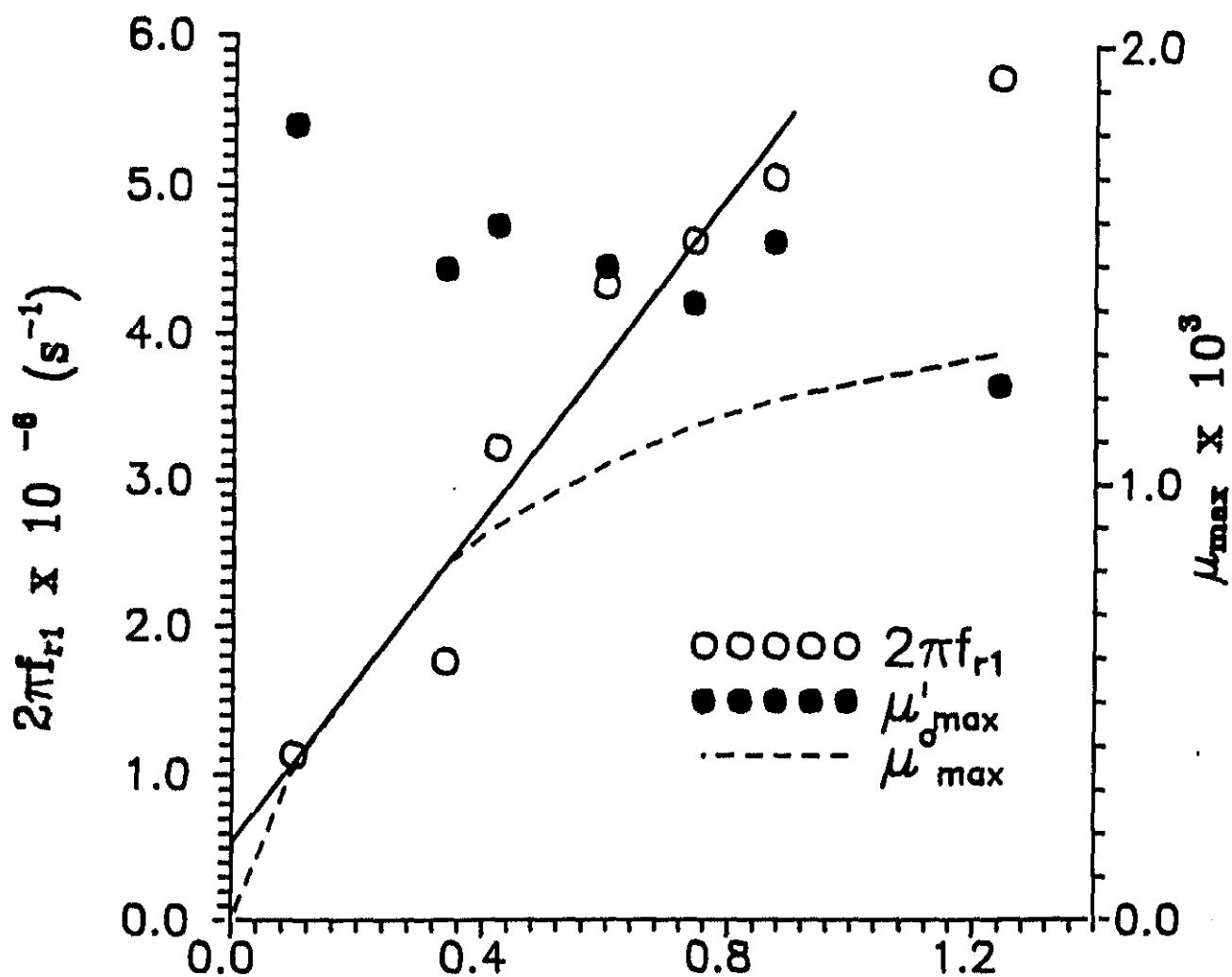


FIGURA 4.2.- Representación de  $2\pi f_{r1}$  vs.  $C_m/CMC$  para soluciones de DTAB +  $\beta$ -CD en presencia de micelas ( $C_m > 0$ ).

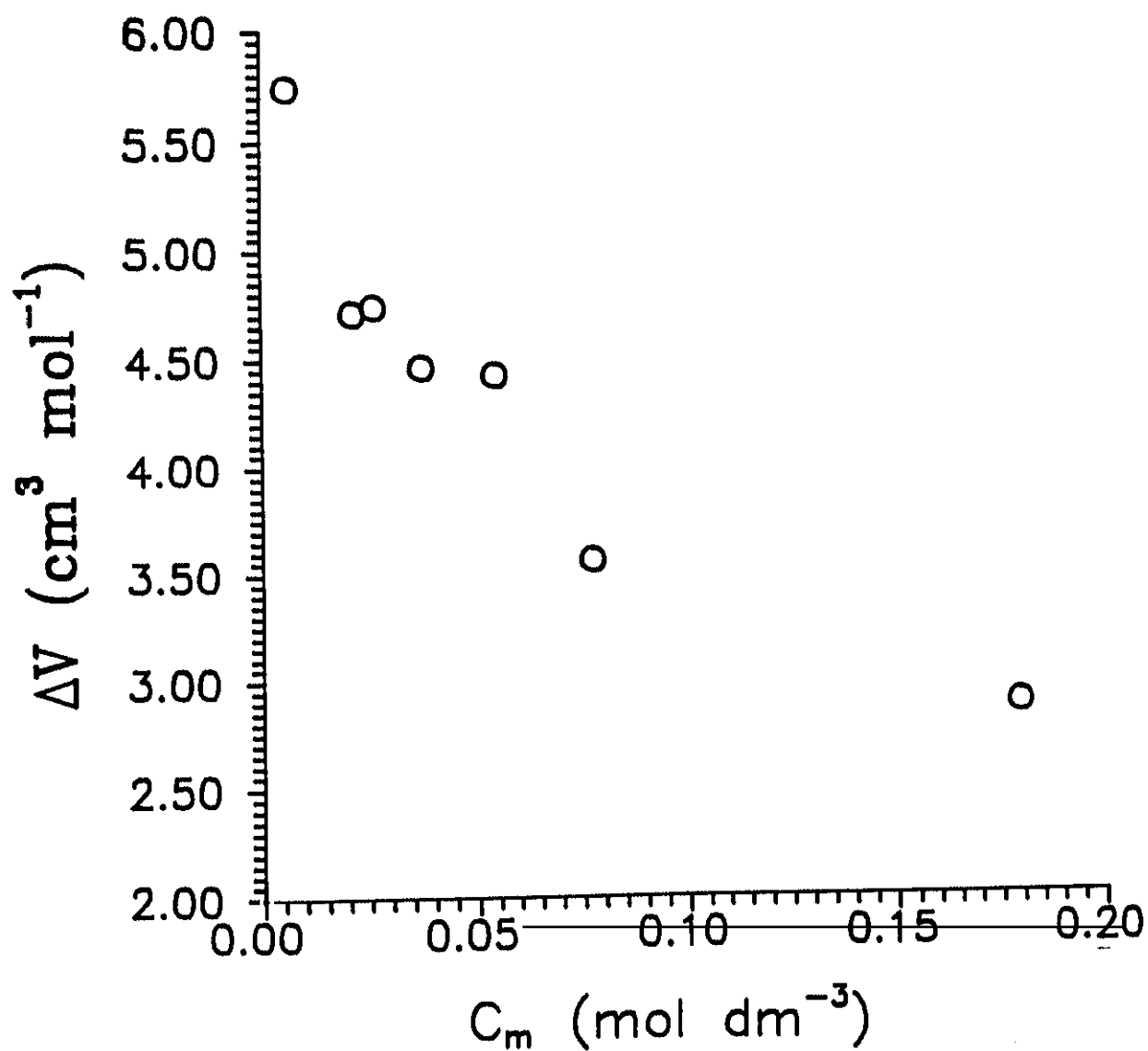
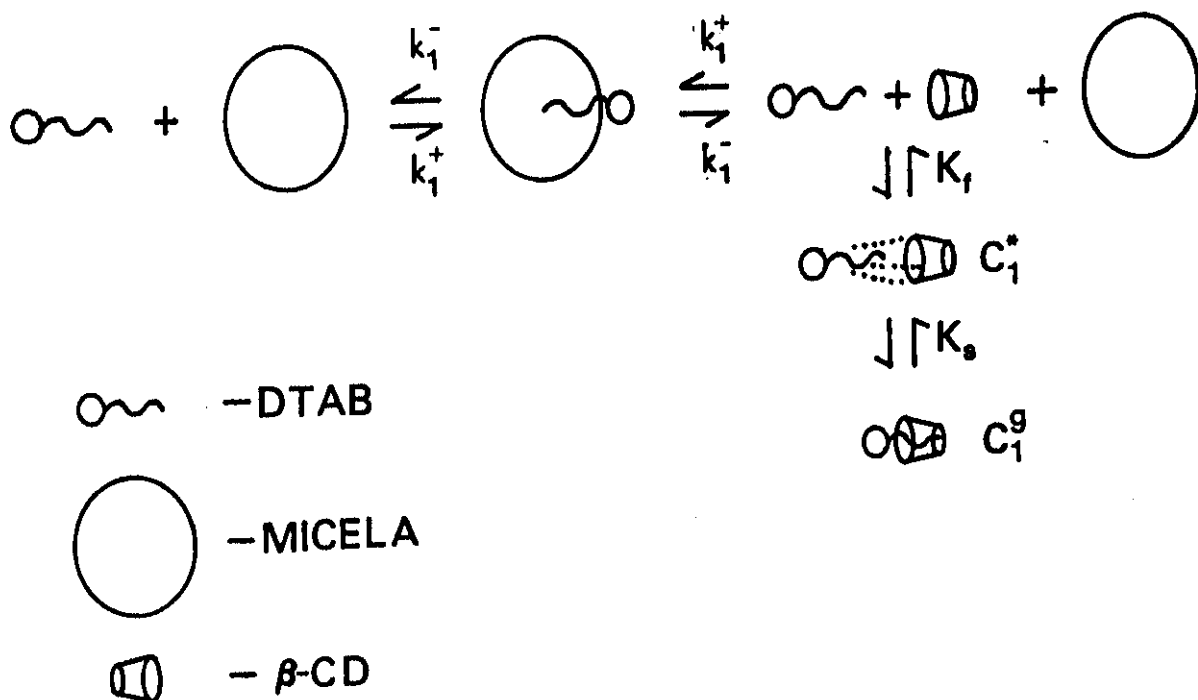


FIGURA 4.3.- Representación de  $\Delta V$  vs  $C_m$  para soluciones de DTAB +  $\beta$ -CD en presencia de micelas.

Para evaluar este hecho es necesario considerar un mecanismo de reacción para este equilibrio, es decir, para el intercambio del surfactante en presencia de ciclodextrina. Para la mayoría de estos procesos de inclusión, se cree en general que la penetración en la cavidad de la ciclodextrina tiene lugar en dos pasos<sup>13,23-27</sup>, uno rápido por el que la molécula huésped y la ciclodextrina forman un complejo lábil, seguido de un segundo paso, lento, donde dicha molécula se inserta de una forma definitiva en el interior de la cavidad. Para las soluciones micelares de DTAB/ $\beta$ -CD, estos procesos se dan simultáneamente con el proceso de intercambio micela-monómero. Todos estos procesos aparecen esquematizados en el siguiente mecanismo:



Como puede observarse, una fracción de surfactante libre se asociará rápidamente con la  $\beta$ -CD para formar el complejo lábil  $C_1^*$ . Seguidamente tendrá lugar el paso lento con la formación definitiva del complejo,  $C_1^g$ . Si asumimos que el proceso de formación-destrucción del complejo lábil es más rápido que cualquiera de los otros dos, es decir, que el intercambio monómero-micela y formación de  $C_1^g$ , entonces la cantidad total de surfactante que es intercambiable ( $C_{ex}$ ) viene dado por:

$$C_{ex} = [SURF]_f + C_1^* = CMC - C_1^g \quad (4.6)$$

Puesto que existen dos "tipos" de DTAB que pueden intervenir en el proceso de intercambio con la micela ( $f_{r1}$ ), el que está libre o en forma monomérica y el que está incluido formando el complejo lábil, el  $\Delta V$  asociado con este intercambio podrá expresarse como:

$$\Delta V = x_b \Delta V_b + (1 - x_b) \Delta V_f \quad (4.7)$$

$$\text{o bien,} \quad \Delta V / (1 - x_b) = x_b / (1 - x_b) \Delta V_b + \Delta V_f \quad (4.8)$$

donde  $x_f$  y  $x_b$  representan la fracciones molares del DTAB monomérico y lábil respectivamente, mientras que  $\Delta V_f$  y  $\Delta V_b$  son los cambios de volumen asociados con el intercambio de cada especie. Si se asume que el complejo lábil se disocia rápidamente tendremos que  $x_b = C_1^* / C_{ex}$  y consecuentemente, para evaluar cada contribución individual al  $\Delta V$  total es necesario calcular  $C_1^*$ . Como  $C_1 = C_1^g + C_1^*$  y  $K_s = C_1^g / C_1^*$ , entonces  $C_1^* = C_1 / (1 + K_s)$ .

Aplicando este mecanismo de reacción en dos pasos a la proceso global del esquema I tenemos:

$$K = K_f / (1 + K_s) \quad (4.9)$$

Turro et al.<sup>19</sup>, utilizando una técnica de fosforescencia calculó una  $K = 590 \text{ M}^{-1}$  para un derivado del DTAB. Puesto que la constante de asociación obtenido a través de una técnica de fosforescencia está basada en una escala de tiempos más rápida, el valor arrojado puede ser considerado como una medida de  $K_f$ , mientras que el valor determinado por nosotros a partir de la velocidad del sonido puede tomarse como la  $K$  global. Tomando estos valores y la ecuación 4.9, obtenemos una  $K_s = 0.5$ , siendo este valor similar al obtenido por Hersey et al.<sup>24,25</sup> para una familia de colorantes azo.

Asumiendo como primera aproximación que  $K_s$  es 0.5, se ha calculado  $C_1^*$  y se ha representado  $\Delta V / (1 - x_b)$  vs.  $x_b / (1 - x_b)$  en la Figura 4.4. De los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen del ajuste se obtienen  $\Delta V_b = 28 \pm 7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $\Delta V_f = 2.9 \pm 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  respectivamente. La contribución al volumen total del DTAB asociado es grande, posiblemente debido a la expulsión de agua de la entrada de la cavidad durante el proceso de formación del complejo lábil. Además, si  $K_s$  llegara a tomar el valor de 6, entonces  $\Delta V_b$  podría llegar a ser  $45 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . La contribución de volumen del monómero libre  $\Delta V_f$  es más pequeña que el valor obtenido por Kato et. al.<sup>22</sup> ( $4.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) en ausencia de ciclodextrina. Este menor valor puede ser debido a una distribución más ancha de tamaños micelares ( $\sigma_s$ ) en presencia de  $\beta$ -CD. Ello conduciría a una mayor fracción de micelas más pequeñas, más hidratadas y el cambio de volumen asociado con la salida de monómero de las mismas sería menor.

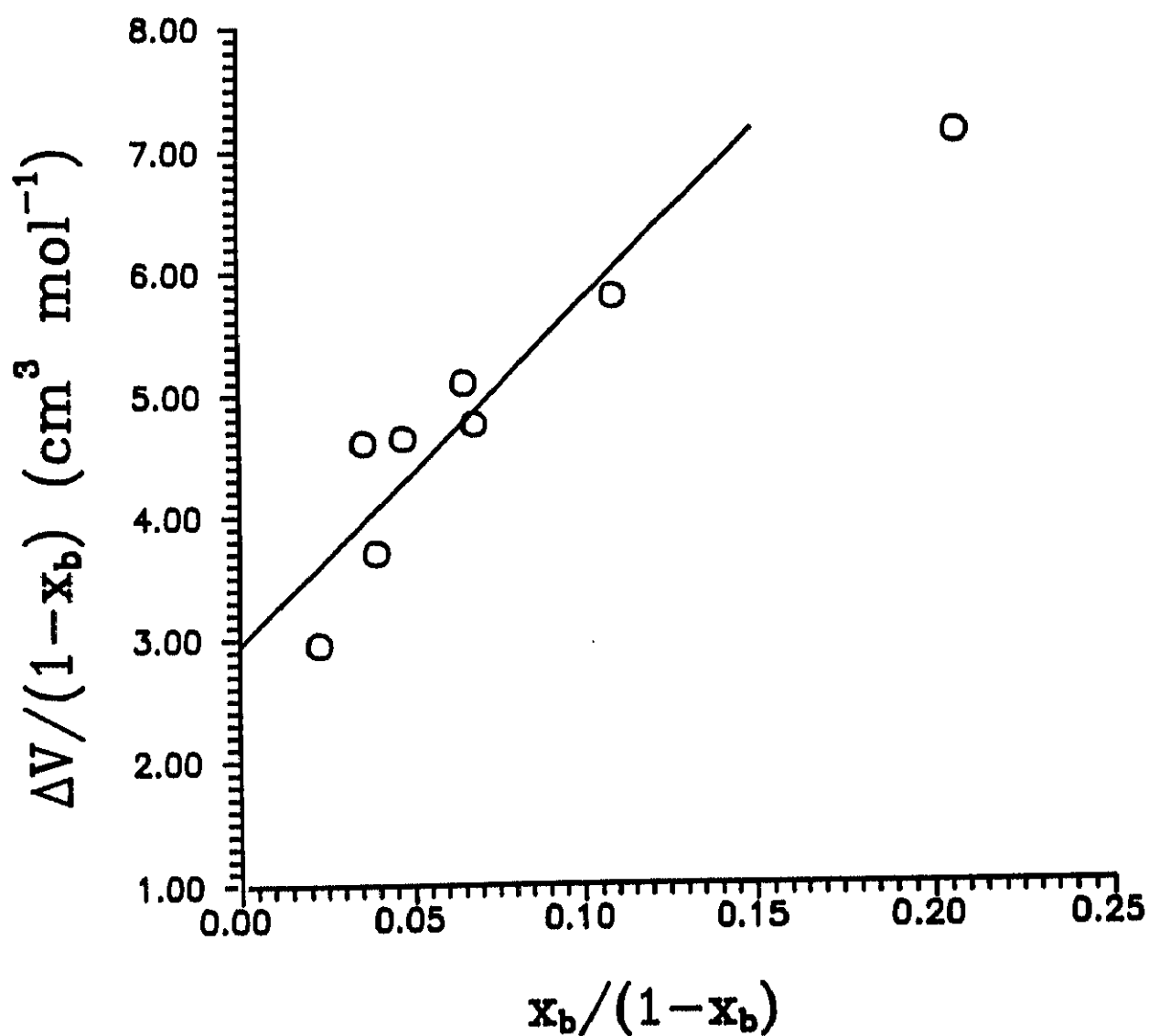


FIGURA 4.4.- Representación de  $\Delta V/(1-x_b)$  vs.  $x_b/(1-x_b)$  para soluciones de DTAB +  $\beta$ -CD en presencia de micelas.

Para las soluciones en que  $C_m = 0$  (no existen micelas en disolución) no cabría esperar, en principio, ninguna absorción ultrasónica, considerando que no hay micelas presentes en la disolución y que una solución saturada de  $\beta$ -CD en ausencia de DTAB muestra una absorción muy pequeña o nula<sup>28</sup>. Por lo tanto, el proceso responsable de esta absorción en este intervalo y para estas soluciones no micelares, debe ser debida a la formación del complejo 1:1. A la vista de los datos de la Tabla 3.11 podemos concluir que hay una tercera relajación fuerte debida al complejo ( $f_{r3}$ ) a aproximadamente  $21 \pm 6$  MHz y una segunda relajación ( $f_{r2}$ ) entre 0.63 y 10 MHz que depende de la concentración. Esta última relajación aparece sólo cuando todas las micelas han sido destruidas debido a la formación del complejo. Para la solución 0.12 M DTAB + 0.12 M  $\beta$ -CD, básicamente todo el DTAB está involucrado en la formación del complejo, y, consecuentemente, representa el espectro de relajación de un complejo  $\beta$ -CD:DTAB de concentración 0.12 M. Este espectro es muy similar en forma y magnitud al de ciclodextrinas sustituidas<sup>29</sup>.

Si se asume que la formación del complejo 1:1 lleva implícita la ruptura de alguno de los enlaces de H entre los C2 y C3 de la ciclodextrina,  $f_{r2}$  podría ser asignada al movimiento de wig-wag de los anillos de piranosa mientras que  $f_{r3}$  podría deberse a la salida de agua de la cavidad de la CD al formarse el complejo. Sin embargo, de acuerdo con el mecanismo en dos propuesto anteriormente, si  $f_{r2}$  se asigna al movimiento de wig-wag de los anillos de piranosa durante la formación del complejo lábil, debería estar presente también cuando hay micelas en disolución. No obstante, para estas soluciones micelares ( $C_m > 0$ ), el ajuste de los datos ultrasónicos a tres relajaciones conduce a coeficientes de ajuste negativos, por lo que se

asume que  $f_{r2}$  no aparece en estos casos. Una posible explicación para esta ausencia de  $f_{r2}$  cuando hay micelas puede ser que la ruptura del complejo lábil es frenada debido a la ausencia de micelas. Cuando las micelas están presentes, la liberación de surfactante procedente del complejo lábil es potenciada en el sentido de que las micelas lo absorben rápidamente, siendo este proceso similar a la salida de monómero de la micela y todo el DTAB disponible se comporta por igual. Con la eliminación de las micelas también desaparece este "efecto de sumidero" ralentizándose la ruptura del complejo lábil y detectándose el movimiento "wig-wag".

Por último, otra posible explicación podría ser que el complejo 1:1 se solubilizase en la micela, lo cual explicaría a su vez el aumento en la polidispersidad ( $\sigma^2/n$ ) y la ausencia de  $f_{r2}$  en presencia de micelas, donde la elevada microviscosidad micelar<sup>30</sup> podría inhibir el movimiento de wig-wag de los anillos de piranosa. Sin embargo, se ha demostrado con anterioridad mediante un estudio de velocidad del sonido cómo la presencia de  $\beta$ -CD en medios micelares de DTAB no altera en absoluto el número de agregación de las correspondientes micelas. Queda por tanto descartada esta posibilidad, siendo la segunda explicación ("efecto sumidero") la aparentemente más razonable para explicar la ausencia del segundo proceso de relajación cuando existen micelas en disolución.

Podríamos concluir, consecuentemente, que el estudio dinámico mediante una técnica de relajación ultrasónica del sistema DTAB +  $\beta$ -CD nos ha conducido a tres procesos de relajación, uno ( $f_{r1}$ ) debido al equilibrio monómero-micela y otros dos debidos al complejo,  $f_{r2}$  que sólo aparece cuando todas las micelas han desaparecido de la disolución por formación de complejo lábil y  $f_{r3}$  que se corresponde



con la salida de agua de la cavidad de la ciclodextrina por la inclusión del surfactante en la misma.

#### IV.3.- SPFO + $\beta$ -CD.

El SPFO es un surfactante aniónico con 8 átomos de C en su cadena, con un grupo  $\text{-COO}^-\text{Na}^+$  en la cabeza y con la particularidad diferenciadora con respecto al resto de los surfactantes estudiados en este trabajo de que todos los H de la cadena han sido sustituidos por átomos de F, resultando una cadena perfluorada. Este rasgo va a resultar definitivo en la mayoría de los fenómenos estudiados como se va a comentar a continuación.

Para este sistema se han medido las siguientes propiedades: velocidad del sonido, absorción ultrasónica, conductividad y fluorescencia.

A través del estudio de velocidad del sonido se ha confirmado<sup>31</sup> que el SPFO puro forma micelas a partir de una  $[\text{SPFO}]$  de  $3.2 \times 10^{-2}$  M, que comparada con la CMC de su homólogo hidrocarbonado ( $\text{CMC} = 0.35$  M a  $25^\circ\text{C}$ ), pone de manifiesto el hecho ya conocido de que a igual número de átomos de C los surfactantes fluorados tienen mayor carácter hidrofóbico y por tanto forman micelas a concentraciones menores que sus correspondientes homólogos hidrocarbonados. A la vista de la Figura 3.14 observamos cómo a partir de la CMC la velocidad del sonido disminuye con la  $[\text{SPFO}]$ , llegando a tomar valores por debajo de la velocidad del sonido del agua, característica poco común en sistemas micelares y no observada en los demás sistemas de esta Memoria.

En presencia de  $\beta$ -CD, al igual que los casos anteriores, forma un

complejo de inclusión según el ESQUEMA 1 anteriormente propuesto, cuya estequiometría, determinada a partir de medidas de velocidad del sonido, ha resultado ser  $\beta$ -CD:SPFO = 1.22:1, es decir, es un complejo mayoritariamente 1:1, con un 22 % de contribución de complejo 2:1. Esta contribución del complejo de mayor estequiometría resulta ser intermedia entre la presentada por el complejo  $\beta$ -CD:SDS ( $A=1.26$ ) y la del complejo  $\beta$ -CD:DTAB ( $A=1.08$ ), aunque la longitud de la cadena del SPFO es la menor de todas. La explicación de este hecho, reside en la sustitución de los H por los F de la cadena. El mayor carácter hidrofóbico se traduce en que a efectos de la formación del complejo una cadena fluorada de 8 carbonos (SPFO) tiene parecido comportamiento que una hidrogenada de 12 carbonos (SDS).

El proceso de formación de micelas de SPFO en presencia de la ciclodextrina también presenta características diferenciadoras con respecto a lo visto hasta el momento. Así, tanto del estudio de  $u$  vs.  $[\text{SPFO}]$  o del de  $u$  vs.  $[\beta\text{-CD}]$  ( $[\text{SPFO}] > \text{CMC}$ ), como del estudio de conductividad, se han determinado los valores de la  $\text{CMC}^*$  y  $[\text{SPFO}]_f$  que aparecen resumidos en la Tabla 3.6 y conjuntamente representados frente a  $[\beta\text{-CD}]$  en la Figura 3.17. Se observa que por primera vez la  $\text{CMC}^*$  aumenta no linealmente con la concentración de ciclodextrina y lo que es más significativo, la concentración de monómeros de SPFO accesibles al proceso de micelización no se mantiene aproximadamente constante como había ocurrido en los sistemas SDS +  $\beta$ -CD y DTAB +  $\beta$ -CD, sino que aumenta con la concentración de ciclodextrina llegando incluso a doblar el valor de la CMC del surfactante puro cuando la  $[\beta\text{-CD}] = 0.045 \text{ M}$  (muy por encima del límite de solubilidad de la propia ciclodextrina). Además, en el tramo inicial de  $0 < [\beta\text{-CD}] < 0.018 \text{ M}$ , la curva presenta una ligera tendencia al descenso. El hecho global

de que la concentración de monómeros de SPFO disponibles para formar micelas, en presencia de complejo  $\beta$ -CD:SPFO, aumente con la concentración de ciclodextrina viene a significar que, de alguna forma, a medida que existe más ciclodextrina en disolución, ésta tiene un efecto estabilizador sobre una mayor cantidad de monómeros libres en disolución. Una posible explicación a este fenómeno sería que, dada la mayor apolaridad de la cadena perfluorada con respecto a la hidrocarbonada del SDS o del DTAB, parece factible que la ciclodextrina, con una superficie externa de cierta hidrofobicidad, estabilice estos monómeros en mayor grado, situación que se acentuaría a medida que la  $[\beta\text{-CD}]$  aumente.

El comportamiento peculiar de este sistema está sin duda corroborado y justificado por el número de agregación obtenido a partir de medidas de fluorescencia. Como se ha expuesto en el Capítulo anterior, éste ha resultado ser 9-10, en clarísimo contraste con los valores obtenidos para la mayoría de los surfactante hidrocarbonados, que suelen oscilar entre 50-100. El valor obtenido para el SPFO es aceptablemente concordante con la literatura<sup>32,33</sup>. En cualquier caso, lo que parece evidente es que, en general, los surfactantes perfluorados y en particular el SPFO forman agregados moleculares de muy bajo número de agregación, siendo casi dudosa la denominación de micelas; podríamos hablar mejor de "mini-micelas" o agregados moleculares. El resultado inmediato de este extraordinariamente bajo número de agregación, junto con la corta longitud de la cadena fluorocarbonada es que cabe esperar que estas "mini-micelas" de SPFO sean pequeñas, lábiles y con una estructura muy abierta, lo que permite una gran interacción con las moléculas de agua que la rodean. Es decir, es previsible que incluso los átomos de F del core micelar

estén en contacto con las moléculas de agua. Esta peculiar característica vendría a explicar de una forma bastante coherente muchos de los rasgos novedosos que se han puesto de manifiesto en este sistema.

Así, por ejemplo, el que la conductividad no presente un máximo cuando todas las micelas son destruidas por adición de ciclodextrina y consiguiente formación de complejo  $\beta$ -CD:SPFO, como venía siendo costumbre, podría atribuirse al pequeño tamaño de dichas micelas. En sistemas anteriores, como el DTAB +  $\beta$ -CD, cuando partíamos de una disolución micelar de DTAB y comenzábamos a añadir  $\beta$ -CD, en un principio se observaba cómo la conductividad aumentaba debido a que la movilidad del contraión es mayor cuando el monómero está incluido en la cavidad de la CD que cuando está formando micelas. Una vez destruidas éstas ( $CMC^*$ ), la conductividad disminuye puesto que la movilidad del contraión es menor en la cavidad que cuando está libre en disolución.

En el caso que nos ocupa, como se puede observar en la Figura 3.40, no existe tal máximo en los valores de conductividad. Al contrario, ésta disminuye desde el principio, inicialmente de una forma más suave y a partir de la desaparición de micelas de una forma más brusca (pendiente negativa mayor), lo cuál tiene sentido desde el momento en que tenemos presente que las micelas de SPFO son agregados moleculares formados por pocas unidades monoméricas y por tanto de estructura muy abierta. Parece pues consistente que la movilidad del contraión sea algo mayor cuando el monómero está en la micela que cuando está incluido en la cavidad de la ciclodextrina formando el complejo; de ahí que disminuya la conductividad ligeramente al principio. Ahora bien, a partir del momento en que todas las micelas

desaparecen del seno de la disolución por formación de complejo  $\beta$ -CD:SPFO, la movilidad del contraión es bastante menor en la cazoleta que en el seno de la disolución, por lo que la disminución de la conductividad es mucho mayor que al principio.

Por otra parte, esta estructura tan abierta de las "mini-micelas" de SPFO también podría justificar el hecho de que la concentración de monómeros accesibles al proceso de micelización en presencia de ciclodextrina ( $[\text{SPFO}]_f$ ) aumente con la concentración de la misma, ya que la formación de micelas, que siempre ha resultado energéticamente favorable frente a la existencia de los monómeros libres en disolución, ahora presenta un excesivo contacto de las cadenas hidrófobas con el agua. A poco que exista algún agente externo que estabilice el monómero en disolución, como puede ser una alta concentración de ciclodextrina, el balance energético va a resultar menos favorable al proceso de micelización que en ausencia de las mismas.

Por último, también se ha calculado la constante de asociación del complejo  $\beta$ -CD:SPFO por el procedimiento ya explicado en casos anteriores. Esta constante ha resultado ser  $K=333 \text{ M}^{-1}$ , menor que las obtenidas para el  $\beta$ -CD:DTAB ( $K=394 \text{ M}^{-1}$ ) y para el  $\beta$ -CD:SDS ( $K=500 \text{ M}^{-1}$ ). Ello viene a indicar que aunque son todas las constantes del mismo orden, el SPFO está ligeramente menos asociado a la  $\beta$ -CD que el DTAB y el  $\beta$ -CD:SDS.

Finalmente, también se ha medido el espectro de relajación ultrasónica y al igual que en casos anteriores a distintas concentraciones de las especies implicadas con objeto de obtener la máxima información dinámica del sistema en estudio.

Ya se apuntó en el Capítulo anterior que para este sistema, al

igual que para el DTAB +  $\beta$ -CD, se habían encontrado dos frecuencias de relajación, si bien en algunas ocasiones, sobre todo a bajas concentraciones había sido necesario obviar la segunda por ser de pequeñísima amplitud y con el único objetivo de optimizar al máximo el ajuste. Es importante tener en cuenta que en estos casos en que se ignora a propósito un proceso de relajación, los parámetros obtenidos vienen afectados de una mayor imprecisión, a la vez que las frecuencias se desplazan hacia valores algo mayores de los reales.

En cualquier caso, a la vista de los resultados expuestos en la Tabla 3.12, se observa cualitativamente una gran analogía entre este sistema y el DTAB +  $\beta$ -CD. Es decir, también en este caso se podría argumentar que el proceso de inclusión de los monómeros de SPFO en las cavidades de la ciclodextrina es lo suficientemente lento como para que la correspondiente frecuencia de relajación esté por completo fuera del rango de frecuencias estudiado en este trabajo, considerando por tanto sólo los monómeros que están libres en disolución la fracción de SPFO accesible al proceso de intercambio monómero-micela.

Consecuentemente, siguiendo el mismo tratamiento del sistema anterior, se asigna esta primera frecuencia de relajación en torno a 1 MHz, cuando hay micelas y complejo en disolución, al proceso de entrada y salida del monómero en la micela, que presenta un amplitud aproximadamente constante y centrada en  $4000-5000 \times 10^{-17} \text{ Np.s}^2.\text{cm}^{-1}$ . Aplicando la teoría de Aniansson a este proceso de relajación, se representa en la Figura 4.5 la magnitud  $2\pi f_{r1}$  vs.  $C_m/\text{CMC}$  y  $\mu_{\text{max}}$  vs.  $C_m/\text{CMC}$  según las expresiones 4.3 y 4.4 y con los datos correspondientes a  $f_{r1}$  de la Tabla 3.12. Del ajuste lineal de la primera representación se obtienen los siguientes valores para:

$$k^-/n = 1.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$k^-/\sigma^2 = 3.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

y consecuentemente  $\sigma^2/n = 0.5$ .

No disponemos de datos correspondientes a estos parámetros para el SPFO puro en ausencia de CD, pero comparando con los valores obtenidos para el DTAB +  $\beta$ -CD, donde  $k^-/n = 5.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ,  $k^-/\sigma^2 = 0.55 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  y  $\sigma^2/n = 10$ , se observa cómo  $k^-/n$  presenta un valor aproximadamente tres veces más pequeño en el SPFO, mientras que  $k^-/\sigma^2$  es bastante mayor que en el DTAB y consecuentemente  $\sigma^2/n$  mucho más pequeño. Es decir, si tenemos en cuenta que el número de agregación del DTAB es 39 y el del SPFO 9-10, podemos concluir que  $k_{\text{DTAB}}^- = 2.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  y  $\sigma_{\text{DTAB}}^2 = 450$ , mientras que  $k_{\text{SPFO}}^- = 0.15 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  y  $\sigma_{\text{SPFO}}^2 = 5$ , o dicho de otro modo, la salida de los monómeros de SPFO de las correspondientes micelas en presencia de  $\beta$ -CD es un proceso más lento que en el DTAB, aunque la distribución de tamaños micelares es mucho más monodispersa en el caso del SPFO.

A partir de la representación de  $\mu_{\text{max}}$  vs.  $C_m/\text{CMC}$ , se han calculado los valores de  $\Delta V$  según la expresión 4.4, tomando los valores de CMC obtenidos a partir de las medidas de velocidad del sonido y se han representado en la Figura 4.6 en función de la concentración de micelas ( $C_m$ ). Se observa en la Figura un comportamiento cualitativamente similar al del DTAB, pero cuantitativamente distinto. Así, si bien en el caso del DTAB se apreciaba una clara influencia de la ciclodextrina en el cambio de volumen implicado en el equilibrio monómero-micela, de tal forma que a medida que la  $C_m$  aumenta  $\Delta V$  disminuye marcadamente, en el caso del SPFO observamos que apenas si existe tal cambio de volumen, ya que,

según la Figura 4.6, a medida que  $C_m$  aumenta  $\Delta V$  experimenta una disminución menor de  $0.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Este hecho viene a corroborar lo que se había puesto de manifiesto conjuntamente a través de las medidas de velocidad del sonido, conductividad y fluorescencia. Parece coherente pensar que si las "mini-micelas" de SPFO presentan un tamaño pequeño y una estructura abierta, con un alto % de contacto con el agua, la diferencia de volumen asociado al equilibrio monómero-micela sea mucho menor que en los casos comúnmente estudiados, donde la entrada o salida de un monómero en la micela implica un mayor volumen de agua desplazado. En base a este argumento, carece de sentido calcular las contribuciones de  $\Delta V_f$  y  $\Delta V_b$  como se ha hecho en el sistema  $\beta$ -CD:DTAB ya que en el sistema  $\beta$ -CD:SPFO el surfactante, libre o en forma de complejo lábil, se comporta por igual, dentro del error experimental.

Para todas aquellas soluciones en que no existen micelas en disolución, nos encontramos análogamente al caso del DTAB, dos relajaciones,  $f_{r2}$  aproximadamente a 0.5 MHz y  $f_{r3}$  a 20 MHz. Si asumimos como válido también en este caso el mecanismo en dos pasos propuesto anteriormente, la justificación de dichos procesos de relajación es inmediata. Está claro que son dos procesos relativos al complejo  $\beta$ -CD:SPFO, el primero se corresponde con el movimiento de wig-wag de los anillos de piranosa de la ciclodextrina que son detectados gracias a la ruptura de los enlaces C2-C3 por formación del complejo lábil entre ciclodextrina y surfactante. Este proceso sólo se ve como tal cuando todas las micelas desaparecen del seno de la disolución debido al "efecto sumidero" que provoca su presencia, tal y como fué explicado con anterioridad.



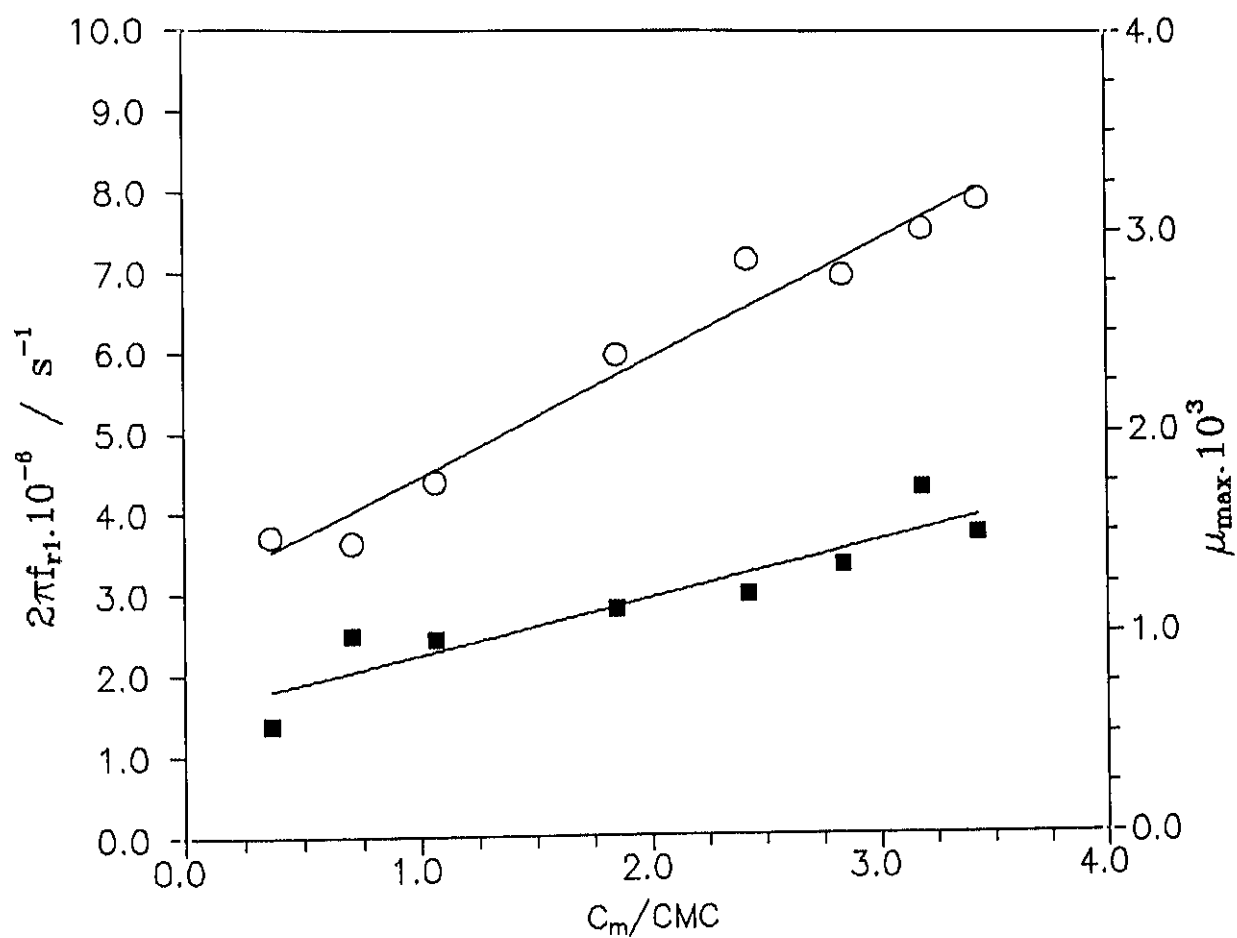


FIGURA 4.5.- Representación de  $2\pi f_{r1}$  vs.  $C_m/CMC$  para soluciones de SPFO +  $\beta$ -CD en presencia de micelas ( $C_m > 0$ ).

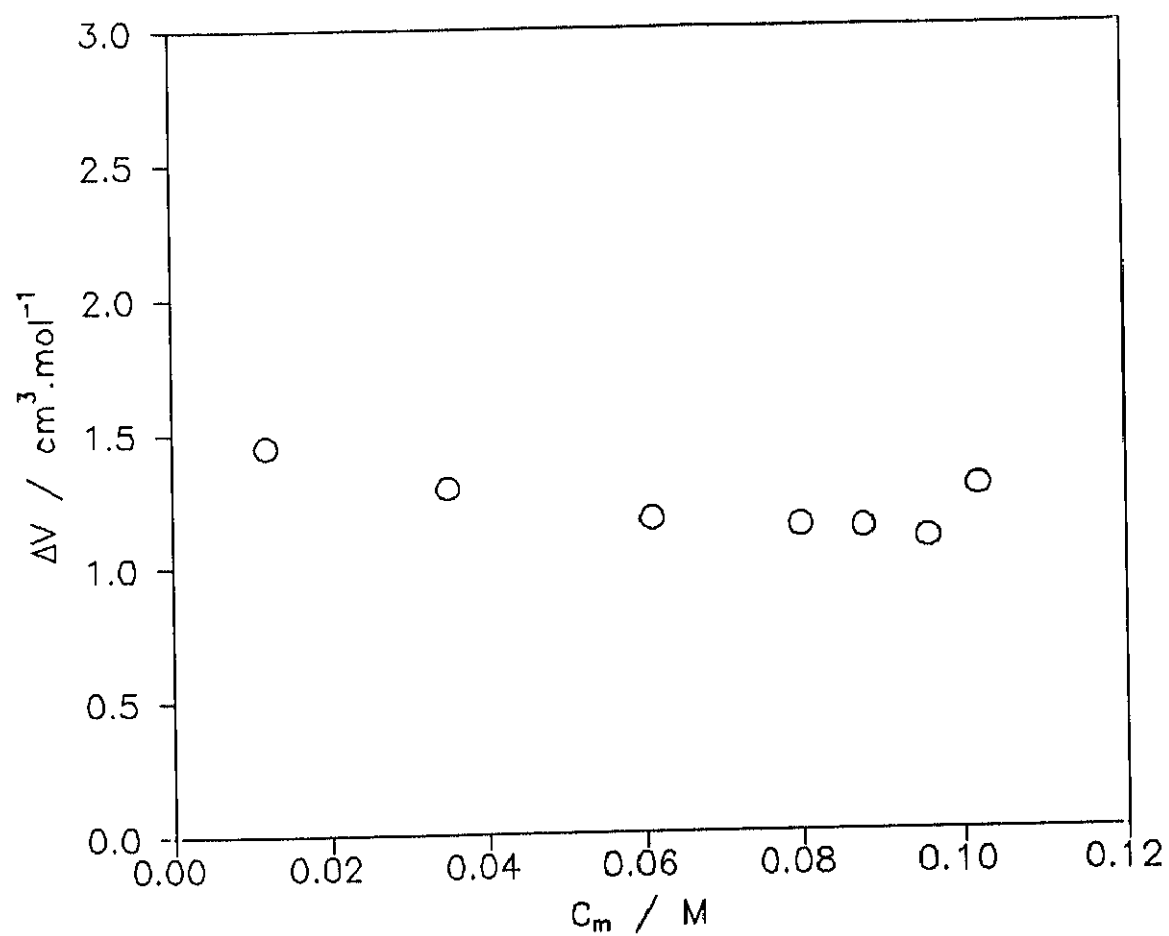


FIGURA 4.6.- Representación de  $\Delta V$  vs  $C_m$  para soluciones de SPFO +  $\beta$ -CD en presencia de micelas.

Y, por último,  $f_{r3}$  se corresponde también en este caso con la entrada-salida de agua de la cavidad de la ciclodextrina por formación de complejo. Consecuentemente, a medida que la concentración del complejo aumenta también lo hace la amplitud del proceso, si bien la frecuencia no presenta grandes cambios con la concentración.

#### IV.4.- CTAB + DIMEB.

El CTAB es un surfactante catiónico de la misma serie que el DTAB, aunque a diferencia de éste posee 16 átomos de C en su cadena hidrocarbonada, lo cuál le confiere diferencias de comportamiento que han sido analizadas en este trabajo. Por otra parte, la DIMEB (2,6-Dimetil- $\beta$ -Ciclodextrina) es una  $\beta$ -CD sustituida que, posee una mayor solubilidad que la  $\beta$ -CD original.

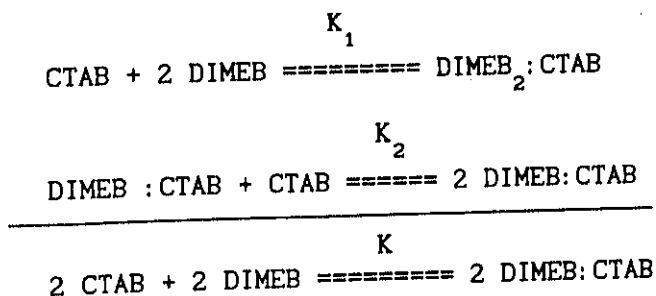
Para el sistema CTAB + DIMEB, al igual que para el DTAB +  $\beta$ -CD, se han medido las siguientes propiedades: velocidad del sonido, absorción ultrasónica y conductividad. La técnica de fluorescencia no se ha utilizado puesto que el número de agregación del CTAB está ampliamente determinado en la bibliografía ( $\bar{n} = 79^{34}$ ,  $82^{35}$ ).

En principio, la concentración a partir de la cuál se forman micelas (CMC) es, como cabía esperar, bastante más pequeña que la correspondiente del DTAB a la misma temperatura. Ha sido detectada a través de medidas de velocidad del sonido como  $7.9 \times 10^{-4}$  M, en aceptable concordancia con los datos bibliográficos<sup>36</sup>.

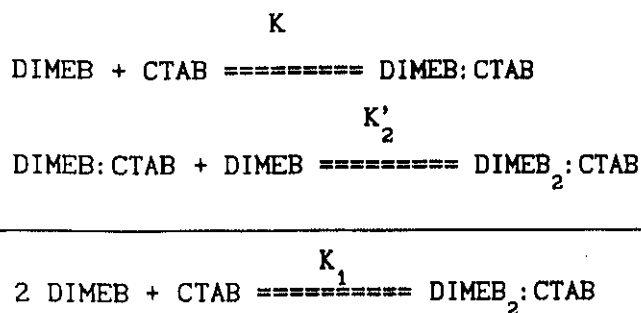
La curva de  $u$  vs. [CTAB] para el CTAB puro muestra un hábito muy similar a la del SDS, con un tramo inicial ascendente y un tramo post-micelar horizontal con velocidad del sonido constante.

En presencia de ciclodextrina forma también complejos de inclusión DIMEB:CTAB. En cuanto a la estequiometría de dichos complejos empezamos a observar esos rasgos diferenciados del CTAB con respecto a los otros surfactantes estudiados en nuestro trabajo. Hasta este momento, tanto en el DTAB como el SPFO y el SDS formaban en presencia de  $\beta$ -CD complejos de estequiometría básicamente 1:1 con una pequeña contribución de complejo 2:1 según los casos. Es, sin embargo, el sistema CTAB + DIMEB el primer caso en que las dos estequiometrías han sido claramente detectadas, tanto a partir del estudio pre-micelar de  $u$  vs. [DIMEB] como a partir del estudio de  $u$  vs. [CTAB], también en el tramo pre-micelar.

A la vista de los datos de la Tabla 3.8 observamos cómo, cuando tenemos una concentración de DIMEB determinada y añadimos CTAB detectamos en el tramo pre-micelar la formación de un complejo de estequiometría 2.18:1 y posteriormente la del complejo 0.99:1 según un esquema:



Por otra parte, si partimos de una disolución de CTAB y añadimos DIMEB, observamos en primer lugar la formación del complejo 1:1 (0.93:1) y en segundo lugar la del complejo 2:1 (1.99:1) según el esquema:



Es decir, en cualquiera de los casos se detecta la formación de los dos complejos con estequiometrías medias de 1:1 y 2:1, si bien en el primer caso en exceso de CTAB el final del proceso global es el complejo equimolecular y en el segundo caso, en exceso de ciclodextrina lo que tenemos al final es complejo 2:1.

El por qué se han detectado las dos estequiometrías para este sistema y no para los sistemas anteriores se debe únicamente al surfactante. Es decir, en principio el cambio de la  $\beta$ -CD por otra  $\beta$ -CD donde en cada anillo de piranosa han sido sustituidos dos H en posiciones 2 y 6 por sendos grupos  $\text{CH}_3$ , parece tener influencia en el espectro de relajación del complejo como veremos adelante y evidentemente en la estructura de la ciclodextrina en sí, pero en todas las propiedades inherentes al fenómeno de inclusión como es el caso de la estequiometría del complejo resultante, el que decide realmente es el surfactante y principalmente su cadena que, en definitiva, es la que se introduce en la cavidad de la ciclodextrina. En base a este argumento, parece bastante razonable pensar que, frente a los 8 carbonos del SPFO, 10 del DTAB y 12 del SDS, los 16 átomos de C del CTAB pueden estar influenciados por más de una cavidad de ciclodextrina, mientras que esto era mas difícil en los casos anteriores.

El estudio de conductividad, si bien en un principio estaba

pensado para que suministrara información sobre otros parámetros de interés como la  $CMC^*$  y  $[CTAB]_f$  (puntos que van a ser tratados a continuación), tal y como ha sido llevado a cabo nos permite tan sólo confirmar la estequiometría 1:1 del complejo cuando estamos en exceso de CTAB, tal y como se apuntó ya en su momento.

Con respecto al proceso de micelización en presencia de DIMEB para este sistema podemos concluir lo siguiente. Del estudio de  $u$  vs.  $[CTAB]$ , una vez que se han formado sendos complejos 2:1 y 1:1 en este orden, empezamos a tener monómeros de CTAB asequibles para formar micelas. En la Figura 3.23, donde se representan los valores de  $CMC^*$  y  $[CTAB]_f$  obtenidos de la forma habitual, en función de la concentración de ciclodextrina, observamos un comportamiento muy similar al presentado por el sistema anterior, SPFO +  $\beta$ -CD. A diferencia de los dos anteriores las dos magnitudes representadas no varían linealmente con la concentración de ciclodextrina y además la  $[SURFACTANTE]_f$  no permanece constante sino que experimenta un claro aumento.

En la Figura 4.7 se representan los valores de  $u$  vs.  $[CTAB]$  para todas las series medidas. Una vez más, las rectas de la región post-micelar son practicamente paralelas ( $S_m \approx 0$ , Tabla 3.8), confirmándose la constancia del número de agregación de la micela en presencia de ciclodextrina.

En cuanto a la constante de asociación, y como ya se dijo en su momento, no ha sido posible obtener valores coherentes. Evidentemente, el método utilizado en los otros sistemas para obtener la constante de asociación del complejo no es aplicable en este caso desde el momento en que este método está basado en un mecanismo de reacción de un paso para la formación de un complejo 1:1. En el caso que nos ocupa, bien sea añadiendo CTAB o DIMEB, el proceso de complejación transcurre en

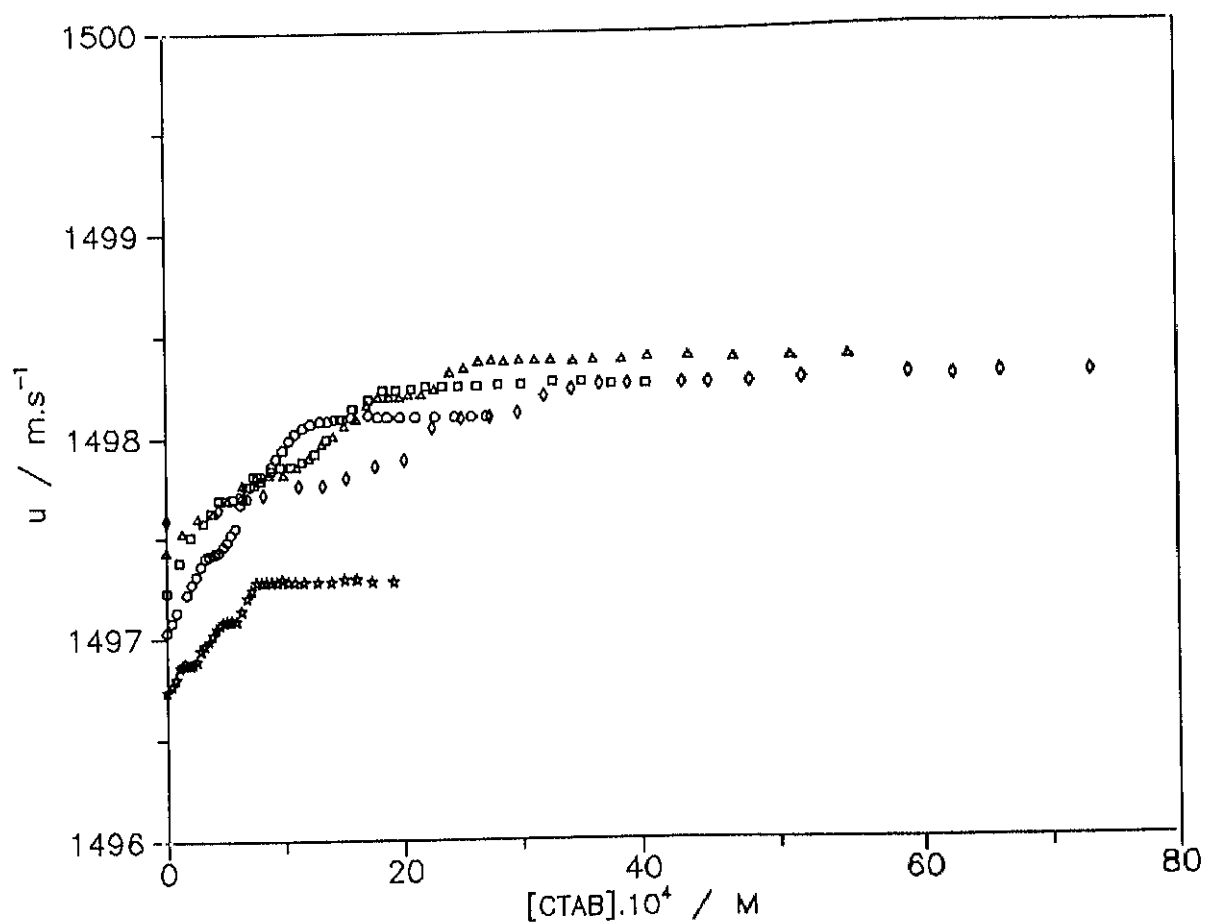


FIGURA 4.7.- Velocidad del sonido  $u$  en función de la concentración de CTAB para distintas concentraciones de DIMEB: ☆ , 0.0000 M; ○ , 0.0006 M; □ , 0.0012 M; Δ , 0.0018 M; ◇ , 0.0023 M.

dos pasos de tal forma que ya no es válida ni la expresión del grado  $f$  de avance en función de  $C_s$ ,  $C_h$  y  $K$ , ni tampoco tenemos la seguridad de que la funcionalidad de  $\Delta u$  vs.  $f$  siguiera siendo del tipo tangente. No obstante, siguiendo un razonamiento análogo se ha propuesto otro método para el caso en que, debido a la implicación de una estequiometría 2:1, haya un mecanismo en dos pasos, pero quizá debido a las pequeñísimas concentraciones y a la pequeña variación de la velocidad del sonido a tan baja concentración no se ha conseguido una buena convergencia para el ajuste de  $K$ .

Por último, del estudio y medida de la absorción ultrasónica para este sistema hemos obtenido una importante información del espectro dinámico del mismo. Para entender el espectro de relajación del sistema CTAB + DIMEB es importante tener presente el comportamiento frente a la absorción ultrasónica de la ciclodextrina DIMEB pura. Según Jobe et al.<sup>29</sup>, que analizaron el espectro de relajación de las  $\beta$ -CD's sustituidas, para la DIMEB en disolución acuosa se encontraron tres procesos de relajación; un primero localizado en torno a 0.44 MHz, el segundo a una frecuencia de 3 MHz y un tercero en torno a 100 MHz, todos ellos independientes de la concentración de ciclodextrina. Estos tres procesos de relajación se asignaron respectivamente al movimiento de wig-wag de los anillos de piranosa, a la entrada y salida de agua de la cavidad de ciclodextrina y a un movimiento muy rápido de rotación de no enlace, muy posiblemente al giro del grupo  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  terminal en torno al enlace C5-C6. En las ciclodextrinas no modificadas, la orientación gauche(-) está favorecida, pero las modificadas tienen el grupo sustituido apuntando hacia dentro en una configuración gauche (+) principalmente.

También estudiaron dos concentraciones de complejo 1:1 del



sistema DTAB + DIMEB, muy similar al nuestro, encontrando que seguían apareciendo los mismos tres procesos de relajación y aproximadamente, dentro del error experimental, a las mismas frecuencias de relajación. Las amplitudes  $A_1$  sufrían ligeros cambios, disminuyendo unas 7 veces la  $A_1$ , dos veces la  $A_2$  y permaneciendo igual la  $A_3$ . La disminución de la primera amplitud tiene su lógica desde el momento en que este proceso es asignado al movimiento de wig-wag de los anillos de piranosa, que se verá claramente dificultado al entrar la molécula de DTAB en la cavidad de la ciclodextrina.

La misma explicación podría darse al segundo proceso de relajación atribuida a la entrada y salida de agua. En el momento que el surfactante entra en la cavidad de la ciclodextrina para formar el complejo, menos moléculas de agua podrán entrar y salir de la cavidad, disminuyendo la amplitud del proceso aunque no la frecuencia. Sin embargo, el tercer proceso no se ve afectado por la presencia de DTAB en la cavidad de la ciclodextrina.

Con toda esta información presente y teniendo en cuenta que, aunque en el caso que nos ocupa se ha hecho un estudio completo en presencia y ausencia de micelas, al no ser detectable con la técnica utilizada el equilibrio monómero-micela por darse en un rango de frecuencias muy bajo, es previsible que nos encontremos ante un caso totalmente análogo. Es decir, cabe esperar que se den los tres procesos de relajación de la DIMEB pura más o menos modificados por la presencia del CTAB en la cavidad. Así, a la vista de la Tabla 3.13 podemos concluir que, en general, no ha sido posible detectar el tercer proceso de relajación. Parece como si hubiera sido necesario llegar hasta frecuencias mucho mayores para alcanzar el límite de absorción clásica (B) en torno a  $20-30 \times 10^{-17} \text{ Np.cm}^{-1}.\text{s}^2$ , completando

de esta forma todo el espectro de relajación del sistema.

Como esto no ha sido posible, se han obtenido valores de B muy altos excepto para las concentraciones más altas. Consecuentemente, cabían dos posibilidades:

- fijar B e intentar ajustar a tres relajaciones.
- dejar variable B y encontrar sólo dos relajaciones.

Para las concentraciones más bajas, el intentar encontrar los tres procesos de relajación conduce a resultados inconsistentes, por lo que se ha escogido la segunda opción, mientras que para las concentraciones más altas, donde para las frecuencias mayores los valores de  $\alpha/f^2$  se acercan más al límite clásico esperado, sí ha sido posible fijar B y ajustar a tres procesos de relajación.

El ajustar sólo a dos procesos, obviando el tercero, conduce a frecuencias y amplitudes de relajación ligeramente mayores de las esperadas, lo cual es un dato a tener presente a la hora de interpretar los resultados.

Cuando sólo existe complejo 1:1 en solución (Figura 3.36), que es el caso más análogo al DTAB + DIMEB estudiado por Jobe et al.<sup>29</sup> y comentado anteriormente, observamos que en general las amplitudes aumentan a medida que aumenta la concentración de complejo y disminuyen con respecto a las de la ciclodextrina pura a la misma concentración. Así, a modo de ejemplo, para una [DIMEB]=0.029 M,  $A_1=(5900 \pm 700) \times 10^{-17}$  Np.cm<sup>-1</sup>.s<sup>2</sup>, mientras que para una disolución de complejo 0.030/0.030 M en nuestro trabajo,  $A_1=(912 \pm 127) \times 10^{-17}$  Np.cm<sup>-1</sup>.s<sup>2</sup>. Por otra parte, para [DIMEB]=0.051 M,  $A_1=(8000 \pm 1000) \times 10^{-17}$  Np.cm<sup>-1</sup>.s<sup>2</sup>, mientras que para un complejo 0.049/0.049 M,  $A_1=(5300 \pm 1314) \times 10^{-17}$  Np.cm<sup>-1</sup>.s<sup>2</sup>. En cuanto a la primera frecuencia de relajación,  $f_{r1}$ , parece disminuir ligeramente al aumentar la

concentración de complejo aunque no se puede afirmar rotundamente este hecho porque hay que tener en cuenta que al no haber en tres de los cuatro casos la tercera relajación, la  $f_{r1}$  es mayor de la real y viene afectada por una mayor imprecisión. No parece pues muy descabado hablar de una  $\bar{f}_{r1} \approx 0.4-0.5$  MHz totalmente de acuerdo con Jobe et al.<sup>29</sup>, que también se asigna a un movimiento de wig-wag, como ya ha sido explicado.

El segundo proceso de relajación se da aproximadamente a 8 MHz y es independiente de la concentración de complejo, si bien el comportamiento de  $A_2$  es el esperado, aumenta con la concentración de complejo y disminuye a una concentración dada de CD con respecto al valor de dicha amplitud para la CD pura; queda asignada a la entrada-salida del agua de la cavidad.

El tercer proceso sólo ha sido observado para la concentración más alta y se localiza a 123 MHz, aproximadamente como cabía esperar, teniendo el mismo significado que en el caso anterior.

Cuando se ha mantenido constante la concentración de DIMEB en 0.030 M en presencia de micelas de CTAB (Figura 3.35), se ha presentado un caso análogo al del complejo 0.030/0.030 M puesto que las relajaciones en las que participan las micelas, como ya se ha explicado, están a frecuencia bastante menor. Observamos cómo en todos los casos se han podido detectar tan sólo dos relajaciones. En cualquier caso, parece que  $A_1$  es independiente de la [CTAB] puesto que depende sólo de la concentración de complejo y ésta es constante, presentando un valor medio en torno a  $1000 \times 10^{-17}$  Np.cm<sup>-1</sup>.s<sup>2</sup>, análoga al 912 del complejo 0.030/0.030 M puro en ausencia de micelas. En cuanto a  $f_{r1}$  parece situarse en promedio en torno a 0.7-0.8 MHz, y similar a la relajación que aparece a 0.9 MHz para el complejo

0.030/0.030 M.

Respecto al segundo proceso,  $A_2$  es prácticamente independiente de la concentración y tiene un valor medio de  $40-50 \times 10^{-17}$  Np.cm<sup>-1</sup>.s<sup>2</sup>, más pequeña que la correspondiente  $A_2$  del complejo puro. Evidentemente, con este valor de amplitud tan bajo para el segundo proceso de relajación, es lógico que sea prácticamente imposible detectar el tercer proceso, que tendría una amplitud  $A_3$  del orden del error experimental.

Y, por último, cuando existen micelas en presencia de una cantidad variable de complejo (Figura 3.34), nos encontramos de nuevo ante el mismo caso, puesto que siempre estamos observando el espectro de relajación del complejo DIMEB:CTAB bajo distintas condiciones de concentración y presencia o no de micelas,  $[SURF]_f$ , etc. De nuevo, nos encontramos con los mismos rasgos de los casos anteriores, un primer proceso asignado al wig-wag en torno a 0.3-0.4 MHz de amplitud creciente con la concentración de complejo, que es el que gobierna todo, un segundo proceso asignado a la entrada-salida de agua de frecuencia descendente y amplitud creciente con la concentración de complejo y un tercer proceso sólo detectable a altas concentraciones situado en torno a 120 MHz y asignado a un movimiento rápido del grupo  $CH_2OCH_3$  de los anillos de piranosa y de una extremadamente baja amplitud.

Finalmente, reseñar que en este sistema no ha sido posible aplicar la Teoría de Aniansson porque, tal y como ha sido explicado con detalle, el equilibrio micela-monómero tiene lugar a una frecuencia menor que el rango experimental de frecuencias estudiado.

#### IV.5.- VISION GENERAL.

Con la información aportada por cada uno de los sistemas estudiados, sería interesante tener una visión generalizada y global de los procesos observados y analizados. Así, podríamos concluir que en este trabajo se han estudiado dos tipos de procesos, el de complejación y el de micelización junto con las interacciones entre ambos, tanto desde el punto de vista termodinámico como el cinético. El aspecto termodinámico se ha analizado a partir de la velocidad del sonido, que detecta cualquier tipo de cambio estructural o de orden que tenga lugar, y de la conductividad, que está relacionada con las movibilidades iónicas de las especies implicadas. El aspecto dinámico se ha discutido a partir de los resultados obtenidos con la técnicas de relajación ultrasónica que, en definitiva, trata de visualizar la dinámica de los equilibrios que tienen lugar y sus peculiaridades.

En cuanto a los sistemas estudiados, se ha conseguido el objetivo inicial y es tener una visión global y completa de los distintos factores que pueden afectar a los procesos observados. Así, se ha trabajado con cuatro surfactantes de distinta longitud de cadena, cabeza y carga. Además, en uno de ellos todos los H están sustituidos por F, consiguiendo de esta forma analizar cómo influye este aumento de hidrofobicidad del surfactante. Con respecto a las ciclodextrinas, se ha trabajado dos  $\beta$ -CD's, una sin sustituir y otra sustituida.

En la Tabla 4.2, a modo de resumen global, se muestran los principales parámetros obtenidos para los cuatro sistemas de este trabajo.

**TABLA 4.2.- Parámetros característicos obtenidos para los distintos sistemas de este trabajo.**

SISTEMA	CMC <sup>a</sup>	A	K	[S] <sub>f</sub> vs. [CD]
	mM		M <sup>-1</sup>	
SDS + $\beta$ -CD	8.44	1.26	500	$\approx$ constante = CMC
DTAB + $\beta$ -CD	66.5	1.08	394	$\approx$ constante = CMC
SPFO + $\beta$ -CD	32.5	1.22	333	aumenta
CTAB + DIMEB	0.79	1.0 2.0	—	aumenta

A la vista de los resultados obtenidos, el proceso de inclusión del surfactante en la cavidad de la ciclodextrina, cualquiera que ésta sea, parece depender fundamentalmente de la hidrofobicidad de la cadena del surfactante y de su tamaño. Así, observamos cómo independientemente de la cabeza del mismo, todos los parámetros directamente relacionados con la formación del complejo CD:SURFACTANTE son del mismo orden, presentando ligeras variaciones en función de la longitud de la cadena, la presencia de F en la misma, en definitiva de su carácter hidrófobo. Con respecto a la estequiometría del complejo, la  $\beta$ -CD forma predominantemente complejos 1:1 con la mayoría de los surfactantes independientemente de la cabeza polar de los mismos<sup>8</sup>, aunque hay una cierta tendencia a aumentar la proporción de complejo 2:1 a medida que aumenta la longitud de la cadena de la molécula huésped. El que el CTAB pueda formar, en presencia de DIMEB, los dos tipos de complejo (el 1:1 y el 2:1, éste último no observado en la bibliografía hasta el momento para la  $\beta$ -CD), se debe no a la CD sino a

la mayor longitud de la cadena del surfactante (16 átomos de C).

Respecto a la constante de asociación del complejo,  $K$ , se observa cómo también parece verse influenciada sólo por la cadena de surfactante. Cuando la hidrofobicidad de ésta aumenta, bien sea por aumentar la longitud de la cadena, por sustitución de átomos de H por átomos de F o por inserción de grupos aromáticos del tamaño adecuado<sup>3</sup>, el valor de la constante también aumenta corroborando de nuevo que es la cadena la porción del surfactante que se incluye en la cavidad de la ciclodextrina.

Con respecto al proceso de micelización, podemos concluir que se ve claramente influenciado en algunos de sus parámetros característicos por el anterior proceso de complejación. Observamos cómo la concentración a la cuál comienza a haber micelas (CMC) cambia en presencia de  $\beta$ -CD por formación del complejo correspondiente (CMC<sup>\*</sup>), si bien la cantidad de monómeros libres asequibles al proceso de micelización ( $[SURF]_f$ ) presenta comportamientos distintos en función de la apolaridad de la cadena, aumentando con la concentración de ciclodextrina para el CTAB y el SPFO y permaneciendo constante para el DTAB y el SDS.

Una característica importante y novedosa, que ha sido observada y puesta de manifiesto en este trabajo, es la no solubilización del complejo en la micela. La presencia de ciclodextrina en medios micelares y el fenómeno de inclusión que ello implica afecta a la formación de micelas en algunos de sus parámetros característicos, como la polidispersidad ( $\sigma$ ), pero no influye en el tamaño medio de las micelas. Dicho de otro modo, el número de agregación permanece constante en presencia de ciclodextrina, fenómeno que se visualiza y se resume claramente en las Figuras 3.4, 4.1, 3.15 y 4.7. Además, de

nuevo se pone de manifiesto la independencia de dicho fenómeno con el tipo de surfactante de que se trate.

Por último, reseñar que desde el punto de vista cinético, el comportamiento de los tres sistemas estudiados muestra también ciertas analogías. Por un lado el DTAB y SPFO en presencia de  $\beta$ -CD y por otro el CTAB en presencia de DIMEB. Observamos que en ambos casos a frecuencias altas aparecen los equilibrios relacionados con los complejos de inclusión, tales como wig-wag de los anillos de piranosa, entrada-salida de agua en la cavidad de la ciclodextrina y algún movimiento de rotación lo suficientemente rápido. En la zona de bajas frecuencias sólo es detectado el equilibrio monómero-micela para DTAB y SPFO mientras que para el CTAB y el equilibrio monómero-complejo, para todos ellos está fuera del rango experimental de frecuencias por ser procesos mas lentos. Por otro lado cuando se trabaja con  $\beta$ -CD aparecen dos frecuencias de relajación (como ocurre en la  $\beta$ -CD pura<sup>37,28</sup>), mientras que con la DIMEB aparecen tres procesos de relajación, como cabía esperar<sup>29</sup>.

Finalmente toda la información obtenida en este trabajo se resume en las Conclusiones que se presentan en el Capítulo siguiente.



## IV.6.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Yasunaga, T.; Oguri, H.; Miura, M. *J. Colloid Int. Sci.*, 1967, 23, 352.
- 2.- Tartar H.V.; Lelong, A.L.M. *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, 1185.
- 3.- Reinsborough, V.C.; Palepu, R. *Can. J. Chem.*, 1989, 67, 1550.
- 4.- Miura, M.; Kodama, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1972, 45, 428.
- 5.- Georges, J.; Desmettre, S. *J. Colloid Int. Sci.*, 1987, 118, 192.
- 6.- Reiss-Husson, F.; Luzzati, V.; *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 3504.
- 7.- Palepu, R.; Richardson, J.E.; Reinsborough, V.C. *Langmuir*, 1989, 5, 218.
- 8.- Palepu, R.; Reinsborough, V.C. *Can. J. Chem.*, 1988, 67, 525.
- 9.- Satake, I.; Yoshida, S.; Hayakawa, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 3991.
- 10.- Satake, I.; Ikenoue, T.; Takeshita, T.; Hayakawa, K.; Maeda, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, 58, 2746.
- 11.- Palepu, R.; Reinsborough, V.C. *Can. J. Chem.*, 1988, 66, 325.
- 12.- MacPherson Y.E.; Palepu, R.; Reinsborough, V.C. *Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 1990, 9, 137.
- 13.- Okubo, T.; Maeda, Y.; Kitano, H. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, 3721.
- 14.- Shmer, E.; Köbu, M.; Kurvits, M. *Thermochimica Acta*, 1990, 170, 89.
- 15.- Lianos, P.; Zana, R. *J. Colloid Int. Sci.*, 1981, 84, 100.
- 16.- Alcart, E.; Jobe, D.J.; Skalski, B.; Verrall, R.E. *J. Phys. Chem.*, 1992, en imprenta.
- 17.- Zielinski, R.; Ikeda, S.; Nomura, H.; Kato, S. *J. Colloid Int. Sci.*, 1987, 119, 398.
- 18.- Evans, D.F.; Allen, M.; Ninham, B.W.; Founda, A. *J. Solution Chem.*, 1984, 13, 87.
- 19.- Turro, N.J.; Okubo, T.; Chung C.J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, 104, 1789.
- 20.- Aniansson, E.A.G; Wall, S.N.; Almgren, M.; Hoffmann, H.; Kielman, J.; Ulbricht, W.; Zana, R.; Lang, J.; Tondre, C. *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 905.

- 21.- Aniansson, E.A.G.; Wall, S.N. *Chemical Biological Applications of Relaxational Spectroscopy*, Riedel Press., 1975, pag. 223.
- 22.- Kato, S.; Nomura, H.; Honda, H.; Zielinski, R.; Ikeda, S. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 2305.
- 23.- Rohrbach, R.P.; Rodríguez, L.J.; Eyring, E.M.; Wojcik, F.J. *J. Phys. Chem.*, 1977, 81, 944.
- 24.- Hersey, A.; Robinson, B.H.; Kelly, M.C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1986, 82, 1271.
- 25.- Hersey, A.; Robinson, B.H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1986, 82, 2039.
- 26.- Clarke, R.J.; Coates, J.H.; Lincoln, S.F. *Adv. Carbohydrate Chem.*, 1988, 46, 205.
- 27.- Jobe, D.J.; Verrall, R.E.; Palepu, R.; Reinsborough, V.C. *Can. J. Chem.*, 1988, 92, 3582.
- 28.- Kato, S.; Nomura, H.; Miyahara, Y. *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 5417.
- 29.- Jobe, D.J.; Verrall, R.E.; Reinsborough, V.C. *Can. J. Chem.*, 1990, 68, 2131.
- 30.- Jobe, D.J.; Verrall, R.E. *Langmuir*, 1990, 6, 1750.
- 31.- Muller, N.; Simsohn, M. *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 942.
- 32.- Turro, N.J.; Lee, P.C.C. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 3367.
- 33.- Muller, N.; Simsohn, M. *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 742.
- 34.- Tartar, H.V.; Lelong, A.L.M. *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, 1195.
- 35.- Zana, R.; Lianos, P. *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 76, 62.
- 36.- Zana, R.; Yiv, S.; Strazielle, C.; Lianos, P. *J. Colloid Int. Sci.*, 1981, 80, 208.
- 37.- Rauh, S.; Knoche, W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1985, 81, 2551.

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES

1.- Se ha puesto a punto una técnica para medir velocidad del sonido a frecuencia fija en disoluciones micelares en presencia de un tercer componente.

2.- Se ha llevado a cabo un análisis exhaustivo de los transductores utilizados y se ha optimizado la señal de los sucesivos ecos.

3.- Se ha medido la velocidad del sonido a 25°C para los surfactantes:

- DTAB
- SDS
- SPFO
- CTAB

, las CD's:       -  $\beta$ -CD  
                      - DIMEB

y para los sistemas:       - DTAB +  $\beta$ -CD  
                              - SDS +  $\beta$ -CD  
                              - SPFO +  $\beta$ -CD  
                              - CTAB + DIMEB

tanto en función de la concentración de ciclodextrina a [SURFACTANTE] constante en las regiones pre- y post-micelar, como en función de la concentración de surfactante a [CD] constante.

4.- Se ha medido la conductividad a 25°C de los sistemas:

      - DTAB +  $\beta$ -CD  
      - SPFO +  $\beta$ -CD  
      - CTAB + DIMEB

en función de la concentración de CD, a [SURFACTANTE] constante en la región post-micelar.

5.- Se ha medido la absorción ultrasónica a 25°C de los sistemas:

      - DTAB +  $\beta$ -CD  
      - SPFO +  $\beta$ -CD  
      - CTAB + DIMEB

a diferentes concentraciones de todas las especies implicadas.

6.- Se ha obtenido el número de agregación de las micelas de SPFO en ausencia de ciclodextrina haciendo uso de una técnica de fluorescencia inducida por láser.

7.- A partir de las medidas de velocidad del sonido y de conductividad se han obtenido los siguientes parámetros:

- CMC de los surfactantes puros.
- $CMC^*$  de los correspondientes sistemas CD's + surfactantes.
- Concentración de monómeros libres en disolución en la región post-micelar,  $[SURF]_f$ .
- Estequiometría de los complejos CD:SURFACTANTE, A.
- Constantes de asociación de dichos complejos, K.

8.- La CMC de los surfactantes puros disminuye a medida que aumenta la hidrofobicidad de la cadena de surfactante, tanto por el aumento de la longitud de la cadena como por la sustitución de átomos de H por átomos de F.

9.- La  $CMC^*$  aumenta linealmente con la concentración de ciclodextrina para el DTAB y el SDS, mientras que para el SPFO y el CTAB disminuye ligeramente a baja concentración de ciclodextrina, para aumentar de forma más acusada a concentraciones de  $\beta$ -CD mayores.

10.- La concentración de monómeros asequibles a la formación de micelas en presencia de ciclodextrina,  $[SURF]_f$ , se mantiene constante para el DTAB y el SDS y aumenta con la [CD] para el SPFO y el CTAB.

11.- La  $\beta$ -CD forma complejos de inclusión con el DTAB, el SDS y el SPFO predominantemente 1:1, con una contribución de complejo 2:1 variable según los casos y nunca superior a un 30 %. La DIMEB forma con el CTAB los dos tipos de complejos: el 1:1, y en exceso de ciclodextrina el 2:1.

12.- Se ha demostrado a través de medidas de velocidad del sonido que el número de agregación del surfactante puro en todos los casos estudiados permanece invariable en presencia de ciclodextrina y por tanto de complejo, es decir, éste no forma parte de la micela.

13.- Se ha propuesto un modelo semi-empírico para obtener las constantes de asociación de los complejos de inclusión a partir de medidas de velocidad del sonido, lo cual supone una nueva aportación al estudio de los fenómenos de inclusión. Los valores de K obtenidos, todos del orden de  $300-500 \text{ M}^{-1}$ , han sido contrastados con los aportados por la bibliografía. Paralelamente se ha llevado a cabo un análisis exhaustivo y crítico de los modelos y métodos hasta el momento utilizados para obtener dichas constantes de asociación.

14.- A partir de las medidas de absorción ultrasónica se han detectado dos procesos de relajación en los sistemas DTAB +  $\beta$ -CD y SPFO +  $\beta$ -CD y se han asignado cuando hay micelas a la entrada-salida del monómero en la micela y entrada-salida de agua en la cavidad de la ciclodextrina respectivamente. En ausencia de

micelas , se han asignado al "wig-wag" de los anillos de piranosa y entrada-salida de agua en la cavidad. Para el sistema CTAB + DIMEB, puesto que el equilibrio monómero-micela está fuera del rango experimental de frecuencias dada la longitud de la cadena de CTAB, se han encontrado los tres procesos de relajación correspondientes a la DIMEB como tal, modificados por la presencia de los monómeros de CTAB en la cavidad de la ciclodextrina. Estas relajaciones se han asignado respectivamente al "wig-wag", entrada-salida de agua de la cavidad y rotación del grupo  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  en torno al enlace C5-C6 de los anillos de glucopiranosas.

15.- En los casos en que el equilibrio monómero-micela ha podido ser experimentalmente detectado, es decir, para los sistemas DTAB +  $\beta$ -CD y SPFO +  $\beta$ -CD, se ha aplicado la teoría de Aniansson con el fin de obtener las respectivas constantes de velocidad de salida del monómero de la micela ( $k^-$ ), así como la polidispersidad de la distribución de tamaños micelares,  $\sigma^2$ .

16.- También a partir de la aplicación de la teoría de Aniansson a la correspondiente  $f_{r1}$  se ha estimado el valor de  $\Delta V$ , es decir, el intercambio de volumen asociado con la entrada-salida del monómero en la micela en presencia de ciclodextrina y por tanto de complejo.

17.- Se ha encontrado que para el DTAB, el valor de  $\Delta V$  es bastante mayor en presencia de CD que en su ausencia y se ha propuesto un modelo para estimar las distintas contribuciones a

esta magnitud. Para el SPFO el valor de  $\Delta V$  obtenido es muy pequeño y aproximadamente constante, debido al pequeñísimo valor de su número de agregación, o dicho de otro modo, debido al reducido tamaño de las micelas de SPFO y, por tanto, a su estructura más abierta.



## APENDICE

### MEDIDAS EXPERIMENTALES

TABLA A.1.- Medidas experimentales de velocidad del sonido  $u$  y  $\Delta u$  ( $=u - u_0$ ) para la  $\beta$ -CD en función de la concentración.

$[\beta\text{-CD}]$	$u$	$\Delta u$	$[\beta\text{-CD}]$	$u$	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
0.000	1496.74	0.00	5.769	1498.17	1.43
0.183	1496.77	0.02	6.013	1498.25	1.51
0.451	1496.82	0.08	6.247	1498.30	1.55
0.711	1496.87	0.12	6.509	1498.37	1.63
1.207	1497.01	0.27	6.793	1498.44	1.69
1.445	1497.04	0.30	7.128	1498.49	1.75
1.675	1497.09	0.34	7.442	1498.54	1.79
1.899	1497.18	0.44	7.880	1498.66	1.91
2.188	1497.25	0.51	8.281	1498.75	2.01
2.466	1497.34	0.60	8.650	1498.84	2.09
2.735	1497.42	0.68	9.098	1498.92	2.18
3.057	1497.48	0.73	9.503	1499.04	2.29
3.365	1497.57	0.82	9.870	1499.12	2.38
3.661	1497.58	0.83	10.205	1499.21	2.46
3.944	1497.67	0.92	10.584	1499.27	2.53
4.216	1497.79	1.05	10.926	1499.33	2.58
4.478	1497.84	1.09	11.622	1499.49	2.74
4.729	1497.90	1.15	11.964	1499.52	2.78
4.970	1497.96	1.22	12.268	1499.56	2.82
5.248	1498.02	1.27	12.837	1499.66	2.93
5.515	1498.09	1.34	13.699	1499.84	3.10

TABLA A.2.- Medidas experimentales de velocidad del sonido  $u$  y  $\Delta u$  ( $=u - u_0$ ) para la DIMEB en función de la concentración.

[DIMEB]	$u$	$\Delta u$	[DIMEB]	$u$	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
0.000	1496.74	0.00	9.837	1500.18	3.44
0.277	1496.88	0.14	10.715	1500.57	3.83
0.551	1496.97	0.23	11.718	1500.85	4.11
0.822	1497.05	0.31	12.671	1501.19	4.45
1.090	1497.15	0.41	13.724	1501.56	4.82
1.355	1497.25	0.51	14.857	1501.92	5.18
1.877	1497.42	0.68	16.177	1502.34	5.60
2.387	1497.57	0.83	17.400	1502.70	5.96
2.887	1497.74	1.00	18.756	1503.21	6.47
3.377	1497.92	1.18	20.299	1503.65	6.91
3.856	1498.06	1.32	21.872	1504.18	7.44
4.325	1498.22	1.48	23.521	1504.69	7.95
5.012	1498.49	1.75	24.985	1505.23	8.49
5.678	1498.68	1.94	26.900	1505.72	8.98
6.535	1499.05	2.31	29.035	1506.42	9.68
7.361	1499.27	2.53	31.203	1507.22	10.40
8.155	1499.66	2.92	33.574	1507.92	11.10
8.920	1499.89	3.15			

TABLA A.3.- Medidas experimentales de velocidad del sonido  $u$  y  $\Delta u$  ( $=u - u_0$ ) para el DTAB en función de la concentración, a 298.15 K.

[DTAB]	$u$	$\Delta u$	[DTAB]	$u$	$\Delta u$
mM	m. s <sup>-1</sup>	m. s <sup>-1</sup>	mM	m. s <sup>-1</sup>	m. s <sup>-1</sup>
0.000	1496.74	0.00	55.698	1507.53	10.79
2.772	1497.23	0.48	58.325	1507.98	11.24
5.460	1497.79	1.04	60.847	1508.46	11.72
8.067	1498.36	1.62	63.255	1508.78	12.04
10.385	1498.81	2.07	65.576	1509.10	12.36
13.050	1499.31	2.57	67.802	1509.36	12.62
15.439	1499.78	3.03	70.296	1509.59	12.85
17.674	1500.21	3.47	73.009	1509.71	12.97
20.015	1500.74	4.00	75.913	1509.87	13.13
22.728	1501.26	4.52	81.818	1510.09	13.35
25.728	1501.88	5.13	84.531	1510.18	13.44
28.441	1502.41	5.67	87.091	1510.23	13.49
31.049	1502.89	6.15	90.693	1510.33	13.59
33.581	1503.37	6.62	95.078	1510.42	13.68
36.017	1503.90	7.16	99.979	1510.50	13.76
41.778	1504.93	8.18	105.969	1510.63	13.89
44.491	1505.48	8.74	112.462	1510.78	14.04
47.100	1505.94	9.20	118.458	1510.90	14.16
50.090	1506.49	9.75	124.379	1511.01	14.27
52.956	1507.07	10.33			

TABLA A.4.- Medidas experimentales de velocidad del sonido  $u$  y  $\Delta u$  ( $=u - u_0$ ) en función de  $[DTAB]$  para varias concentraciones constantes de  $\beta$ -CD, a 298.15 K.

$[DTAB]$	$u$	$\Delta u$	$[DTAB]$	$u$	$\Delta u$
mM	m. s <sup>-1</sup>	m. s <sup>-1</sup>	mM	m. s <sup>-1</sup>	m. s <sup>-1</sup>
$[\beta\text{-CD}] = 7.501 \text{ mM}$					
0.000	1498.55	0.00	20.251	1502.19	3.64
0.730	1498.65	0.10	23.066	1502.78	4.23
1.453	1498.73	0.18	26.444	1503.36	4.81
2.171	1498.82	0.27	30.307	1504.13	5.58
2.881	1498.95	0.40	34.568	1504.98	6.43
3.587	1499.10	0.55	39.141	1505.87	7.32
4.288	1499.24	0.69	43.429	1506.60	8.05
4.982	1499.32	0.77	47.940	1507.45	8.89
5.670	1499.43	0.88	52.155	1508.19	9.64
6.353	1499.56	1.01	56.102	1508.84	10.29
7.032	1499.65	1.10	60.200	1509.60	11.05
7.703	1499.76	1.21	64.027	1510.35	11.80
8.370	1499.91	1.36	67.609	1510.96	12.41
9.033	1500.03	1.48	70.968	1511.46	12.91
9.689	1500.15	1.60	74.126	1511.88	13.33
10.340	1500.27	1.72	77.099	1512.09	13.54
11.147	1500.39	1.84	79.902	1512.24	13.69
11.946	1500.54	1.99	82.551	1512.37	13.82
12.738	1500.69	2.14	85.057	1512.52	13.97
13.522	1500.90	2.35	87.433	1512.62	14.07
14.261	1501.05	2.50	91.497	1512.69	14.14
15.068	1501.15	2.60	95.804	1512.79	14.24
15.829	1501.31	2.76	101.120	1512.90	14.35
16.583	1501.42	2.87	107.189	1513.06	14.51
17.330	1501.61	3.06	113.515	1513.18	14.63
18.071	1501.76	3.21	119.718	1513.25	14.70
			126.902	1513.39	14.84

Los datos enmarcados son los utilizados para calcular la constante  $K$ , mediante las expresiones 1.29 y 3.2.

TABLA A.4.- Continuación.

[DTAB]	u	$\Delta u$	[DTAB]	u	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[ $\beta$ -CD] = 9.993 mM					
0.000	1499.15	0.00	26.318	1503.73	4.58
0.955	1499.25	0.10	30.438	1504.48	5.33
1.900	1499.35	0.20	34.979	1505.40	6.25
2.835	1499.49	0.34	39.850	1506.24	7.09
3.760	1499.62	0.47	44.413	1507.09	7.94
4.677	1499.71	0.56	49.214	1507.97	8.82
5.583	1499.86	0.71	53.696	1508.76	9.61
6.481	1499.96	0.81	57.888	1509.46	10.31
7.370	1500.12	0.97	61.821	1510.14	10.99
8.250	1500.26	1.11	65.514	1510.78	11.63
9.122	1500.38	1.23	68.992	1511.39	12.24
9.984	1500.50	1.35	72.624	1511.98	12.83
10.839	1500.65	1.50	76.033	1512.39	13.24
11.684	1500.79	1.64	79.240	1512.66	13.51
12.521	1500.95	1.80	82.263	1512.86	13.71
13.351	1501.13	1.98	85.116	1512.99	13.84
14.172	1501.28	2.13	87.813	1513.12	13.97
14.986	1501.43	2.28	91.593	1513.21	14.06
15.792	1501.60	2.45	96.198	1513.33	14.18
16.591	1501.86	2.71	102.297	1513.52	14.37
17.380	1501.95	2.80	109.233	1513.65	14.50
18.165	1502.09	2.94	116.398	1513.81	14.66
18.941	1502.27	3.12	122.849	1513.93	14.78
20.471	1502.55	3.40	128.613	1514.02	14.87
22.714	1503.02	3.87	138.361	1514.20	15.05

Los datos enmarcados son los utilizados para calcular la constante  $K$ , mediante las expresiones 1.29 y 3.2.

TABLA A.4.- Continuación.

[DTAB]	u	$\Delta u$	[DTAB]	u	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>

$[\beta\text{-CD}] = 13.045 \text{ mM}$

0.000	1499.88	0.00	22.393	1503.28	3.40
1.005	1499.92	0.04	23.966	1503.51	3.63
2.000	1500.05	0.17	26.275	1503.94	4.06
2.984	1500.17	0.29	29.258	1504.56	4.68
3.961	1500.26	0.38	32.844	1505.25	5.37
4.925	1500.37	0.49	36.951	1505.97	6.09
5.798	1500.47	0.59	41.491	1506.80	6.92
6.827	1500.55	0.67	46.374	1507.65	7.77
7.764	1500.71	0.83	50.962	1508.49	8.61
8.692	1500.80	0.92	55.277	1509.25	9.37
9.611	1500.95	1.07	59.839	1510.03	10.15
10.520	1501.10	1.22	64.117	1510.75	10.84
11.422	1501.23	1.35	68.136	1511.43	11.55
12.315	1501.33	1.45	71.920	1512.07	12.19
13.198	1501.51	1.63	75.489	1512.64	12.76
14.075	1501.66	1.78	78.860	1513.10	13.22
14.941	1501.81	1.93	82.395	1513.39	13.51
15.801	1501.93	2.05	85.723	1513.61	13.73
16.651	1502.11	2.23	88.866	1513.74	13.86
17.494	1502.30	2.42	93.260	1513.98	14.10
18.329	1502.41	2.53	97.308	1514.08	14.20
19.157	1502.58	2.70	103.405	1514.23	14.35
19.977	1502.76	2.88	110.789	1514.36	14.48
20.788	1502.92	3.04	117.924	1514.53	14.65
			123.974	1514.65	14.77
			130.358	1514.81	14.93
			137.626	1514.93	15.05

Los datos enmarcados son los utilizados para calcular la constante K, mediante las expresiones 1.29 y 3.2.

TABLA A.4.- Continuación.

[DTAB]	u	$\Delta u$	[DTAB]	u	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>

$[\beta\text{-CD}] = 15.959 \text{ mM}$

0.000	1500.57	0.00
0.998	1500.63	0.06
1.984	1500.76	0.19
2.961	1500.88	0.31
3.929	1501.00	0.43
4.885	1501.10	0.53
5.833	1501.15	0.58
6.770	1501.33	0.76
7.699	1501.51	0.94
8.619	1501.62	1.05
9.530	1501.71	1.14
10.431	1501.78	1.21
11.324	1501.91	1.34
12.208	1502.00	1.43
13.084	1502.12	1.55
14.382	1502.30	1.73
15.660	1502.55	1.98
17.338	1502.85	2.28
18.983	1503.09	2.52
20.599	1503.37	2.80
22.185	1503.66	3.09
23.741	1503.99	3.42

26.771	1504.48	3.91
28.974	1504.87	4.30
31.822	1505.39	4.82
35.245	1505.99	5.40
39.167	1506.77	6.20
43.504	1507.50	6.93
48.171	1508.30	7.73
52.022	1509.01	8.44
55.674	1509.65	9.08
59.624	1510.35	9.78
63.805	1511.07	10.50
67.732	1511.71	11.14
71.429	1512.34	11.77
74.912	1512.93	12.36
78.559	1513.49	12.92
81.988	1513.96	13.39
88.263	1514.50	13.93
91.144	1514.59	14.02
93.871	1514.72	14.15
98.432	1514.87	14.30
103.463	1515.01	14.44
108.570	1515.19	14.62
113.982	1515.33	14.76
120.213	1515.45	14.98
126.749	1515.59	15.02
132.704	1515.70	15.13
138.707	1515.82	15.25

Los datos enmarcados son los utilizados para calcular la constante K, mediante las expresiones 1.29 y 3.2.



TABLA A.5.- Medidas experimentales de velocidad del sonido  $u$  y  $\Delta u$  ( $=u - u_0$ ) para el SDS en función de la concentración, a 298.15 K.

[SDS]	$u$	$\Delta u$	[SDS]	$u$	$\Delta u$
mM	m.s <sup>-1</sup>	m.s <sup>-1</sup>	mM	m.s <sup>-1</sup>	m.s <sup>-1</sup>
0.000	1496.74	0.00	24.298	1498.55	1.81
0.775	1496.85	0.11	25.154	1498.54	1.80
1.533	1497.03	0.29	25.982	1498.51	1.77
2.276	1497.19	0.45	26.780	1498.48	1.74
3.003	1497.35	0.61	28.299	1498.45	1.71
3.716	1497.55	0.81	29.721	1498.43	1.69
4.414	1497.67	0.93	31.056	1498.41	1.67
5.098	1497.90	1.16	32.311	1498.40	1.66
5.770	1498.01	1.27	33.493	1498.40	1.66
6.428	1498.19	1.45	35.662	1498.39	1.65
7.072	1498.27	1.53	37.606	1498.37	1.63
8.017	1498.42	1.68	38.504	1498.36	1.62
8.934	1498.49	1.75	40.171	1498.35	1.61
9.531	1498.54	1.80	42.040	1498.32	1.58
10.118	1498.59	1.85	44.020	1498.32	1.58
10.694	1498.61	1.87	45.763	1498.30	1.56
11.259	1498.61	1.87	47.550	1498.28	1.54
11.815	1498.61	1.87	49.115	1498.27	1.53
12.360	1498.61	1.87	50.686	1498.23	1.49
13.160	1498.62	1.88	52.062	1498.21	1.47
13.939	1498.61	1.87	53.279	1498.21	1.47
14.947	1498.62	1.88	54.362	1498.20	1.46
16.159	1498.61	1.87	62.034	1498.16	1.42
17.322	1498.61	1.87	64.933	1498.15	1.41
18.438	1498.61	1.87	66.623	1498.12	1.38
20.548	1498.60	1.86			

TABLA A.6.- Medidas experimentales de velocidad del sonido  $u$  y  $\Delta u$  ( $=u - u_0$ ) en función de  $[\beta\text{-CD}]$  para varias concentraciones constantes de SDS, a 298.15 K.

$[\beta\text{-CD}]$	$u$	$\Delta u$	$[\beta\text{-CD}]$	$u$	$\Delta u$
mM	m.s <sup>-1</sup>	m.s <sup>-1</sup>	mM	m.s <sup>-1</sup>	m.s <sup>-1</sup>
[SDS]= 12.109 mM					
0.000	1498.61	0.00	8.220	1501.66	3.05
0.296	1498.68	0.07	8.584	1501.73	3.12
0.870	1498.89	0.28	8.935	1501.77	3.16
1.147	1499.04	0.43	9.273	1501.88	3.27
1.419	1499.12	0.51	9.600	1501.94	3.33
1.686	1499.28	0.67	9.915	1501.99	3.38
1.948	1499.41	0.80	10.514	1502.11	3.50
2.204	1499.54	0.93	11.073	1502.26	3.65
2.578	1499.66	1.05	11.599	1502.34	3.73
2.943	1499.81	1.20	12.092	1502.41	3.80
3.298	1499.90	1.29	12.556	1502.53	3.92
3.640	1500.04	1.43	12.993	1502.59	3.98
3.974	1500.22	1.61	13.406	1502.65	4.04
4.300	1500.30	1.69	13.797	1502.75	4.14
4.616	1500.44	1.83	14.517	1502.89	4.28
4.924	1500.54	1.93	15.167	1502.95	4.34
5.224	1500.71	2.10	15.757	1503.09	4.48
5.516	1500.87	2.26	16.295	1503.16	4.55
5.801	1500.96	2.35	16.786	1503.24	4.63
6.078	1501.06	2.45	17.016	1503.29	4.68
6.349	1501.13	2.52	17.653	1503.43	4.82
6.613	1501.24	2.63	18.219	1503.52	4.91
6.871	1501.28	2.67	18.725	1503.61	5.00
7.122	1501.36	2.75	19.459	1503.82	5.21
7.368	1501.43	2.82	20.416	1503.95	5.34
7.607	1501.49	2.88			
7.918	1501.60	2.99			

TABLA A.6.- Continuación.

[ $\beta$ -CD]			[ $\beta$ -CD]		
u	$\Delta u$		u	$\Delta u$	
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[SDS]= 15.072 mM					
0.000	1498.61	0.00	9.621	1501.64	3.03
0.324	1498.68	0.07	9.929	1501.71	3.10
0.799	1498.82	0.21	10.228	1501.77	3.16
1.107	1498.90	0.29	10.590	1501.82	3.21
1.410	1498.97	0.36	10.940	1501.85	3.24
1.706	1499.07	0.46	11.278	1501.91	3.30
1.996	1499.15	0.54	11.604	1501.95	3.34
2.280	1499.25	0.64	11.921	1502.01	3.40
2.560	1499.36	0.75	12.226	1502.03	3.42
2.833	1499.46	0.85	12.581	1502.08	3.47
3.234	1499.56	0.95	12.922	1502.16	3.55
3.623	1499.65	1.04	13.568	1502.31	3.70
4.002	1499.78	1.17	13.874	1502.32	3.71
4.370	1499.87	1.26	14.361	1502.34	3.73
4.728	1500.02	1.41	14.821	1502.37	3.76
5.077	1500.14	1.53	15.256	1502.43	3.82
5.418	1500.30	1.69	16.060	1502.53	3.92
5.749	1500.42	1.81	16.785	1502.64	4.03
6.071	1500.59	1.98	17.444	1502.77	4.16
6.386	1500.66	2.05	18.044	1502.82	4.21
6.793	1500.80	2.19	18.594	1502.91	4.30
7.186	1500.91	2.30	19.098	1502.96	4.35
7.567	1501.09	2.48	19.564	1503.03	4.42
7.937	1501.15	2.54	19.994	1503.14	4.53
8.295	1501.26	2.65	20.393	1503.17	4.56
8.641	1501.34	2.73	20.764	1503.21	4.60
8.978	1501.45	2.84	21.434	1503.27	4.66
9.304	1501.64	3.03	21.952	1503.37	4.76

TABLA A.6. - Continuación.

[ $\beta$ -CD]			[ $\beta$ -CD]		
u	$\Delta u$		u	$\Delta u$	
mM	m.s <sup>-1</sup>	m.s <sup>-1</sup>	mM	m.s <sup>-1</sup>	m.s <sup>-1</sup>
[SDS]= 17.634 mM					
0.000	1498.61	0.00	12.537	1502.78	4.17
0.709	1498.82	0.21	12.891	1502.85	4.24
1.717	1499.25	0.64	13.232	1502.89	4.28
2.512	1499.49	0.88	13.628	1502.94	4.33
3.268	1499.76	1.15	14.009	1503.00	4.39
3.988	1500.04	1.43	14.376	1503.04	4.43
4.676	1500.23	1.62	15.071	1503.15	4.54
5.333	1500.52	1.91	15.454	1503.18	4.57
5.961	1500.74	2.13	15.974	1503.27	4.66
6.562	1500.91	2.30	16.467	1503.38	4.77
7.138	1501.05	2.44	17.157	1503.43	4.82
7.689	1501.25	2.64	17.996	1503.48	4.87
8.220	1501.41	2.80	19.445	1503.62	5.01
8.728	1501.55	2.94	20.370	1503.73	5.12
9.217	1501.74	3.13	21.184	1503.83	5.22
9.687	1501.87	3.26	21.905	1503.93	5.32
10.141	1501.99	3.38	22.549	1503.99	5.38
10.576	1502.14	3.53	23.308	1504.07	5.46
10.997	1502.26	3.65	24.126	1504.13	5.52
11.402	1502.38	3.77	24.825	1504.22	5.61
11.794	1502.47	3.86	25.544	1504.30	5.69
12.172	1502.66	4.05			

TABLA A.6.- Continuación.

$[\beta\text{-CD}]$	$u$	$\Delta u$	$[\beta\text{-CD}]$	$u$	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
<b>[SDS]= 23.315 mM</b>					
0.000	1498.54	0.00	17.512	1504.00	5.46
0.952	1498.88	0.34	18.041	1504.14	5.60
1.856	1499.12	0.58	18.541	1504.28	5.74
2.717	1499.36	0.82	19.016	1504.36	5.82
3.535	1499.61	1.07	19.684	1504.48	5.94
4.316	1499.85	1.31	20.304	1504.55	6.01
5.062	1500.14	1.60	20.881	1504.69	6.15
5.774	1500.33	1.79	21.421	1504.77	6.23
6.455	1500.61	2.07	21.759	1504.81	6.27
7.234	1500.79	2.25	22.086	1504.86	6.32
7.975	1500.99	2.45	22.547	1504.93	6.39
8.679	1501.25	2.71	22.983	1504.96	6.42
9.458	1501.48	2.94	23.392	1505.02	6.48
10.197	1501.64	3.10	23.778	1505.08	6.54
10.897	1501.94	3.40	24.144	1505.14	6.60
11.561	1502.15	3.61	24.600	1505.23	6.69
12.279	1502.35	3.81	25.025	1505.25	6.71
12.959	1502.60	4.06	25.423	1505.28	6.74
13.601	1502.77	4.23	25.794	1505.34	6.80
14.359	1502.97	4.43	26.143	1505.39	6.85
15.068	1503.23	4.69	26.627	1505.44	6.90
15.735	1503.44	4.90	27.210	1505.51	6.97
16.363	1503.65	5.11	27.730	1505.60	7.06
16.953	1503.80	5.26	28.520	1505.75	7.21

TABLA A.7.- Medidas experimentales de velocidad del sonido  $u$  y  $\Delta u$  ( $=u - u_0$ ) en función de  $[\text{SDS}]$  para varias concentraciones constantes de  $\beta\text{-CD}$ , a 298.15 K.

$[\text{SDS}]$	$u$	$\Delta u$	$[\text{SDS}]$	$u$	$\Delta u$
mM	$\text{m.s}^{-1}$	$\text{m.s}^{-1}$	mM	$\text{m.s}^{-1}$	$\text{m.s}^{-1}$
$[\beta\text{-CD}] = 3.273 \text{ mM}$					
0.000	1497.54	0.00	9.685	1499.76	2.22
0.360	1497.60	0.06	10.237	1499.88	2.34
0.713	1497.64	0.10	10.766	1499.92	2.38
1.396	1497.75	0.21	11.272	1499.98	2.44
1.728	1497.81	0.27	11.757	1500.00	2.46
2.053	1497.88	0.34	12.222	1500.02	2.48
2.371	1497.90	0.36	12.669	1500.05	2.51
2.684	1498.00	0.46	13.097	1500.04	2.50
2.990	1498.09	0.55	13.510	1500.05	2.51
3.585	1498.22	0.68	13.908	1500.06	2.52
3.875	1498.31	0.77	14.536	1500.06	2.52
4.159	1498.39	0.85	15.129	1500.05	2.51
4.438	1498.51	0.97	15.687	1500.05	2.51
4.712	1498.62	1.08	16.467	1500.07	2.53
5.244	1498.73	1.19	17.184	1500.07	2.53
5.758	1498.82	1.28	17.847	1500.06	2.52
6.376	1498.97	1.43	18.656	1500.06	2.52
6.969	1499.13	1.59	19.390	1500.06	2.52
7.536	1499.25	1.71	20.218	1500.07	2.53
8.080	1499.39	1.85	21.099	1500.06	2.52
8.604	1499.49	1.95	21.878	1500.01	2.47
9.106	1499.62	2.08	22.681	1500.01	2.47
			23.481	1500.01	2.47
			24.180	1499.98	2.44
			24.939	1499.97	2.43
			25.141	1499.97	2.43

Los datos enmarcados son los utilizados para calcular la constante  $K$ , mediante las expresiones 1.29 y 3.2.

TABLA A.7.- Continuación.

[SDS]	u	$\Delta u$	[SDS]	u	$\Delta u$
mM	m.s <sup>-1</sup>	m.s <sup>-1</sup>	mM	m.s <sup>-1</sup>	m.s <sup>-1</sup>

[ $\beta$ -CD]= 8.900 mM

0.000	1498.88	0.00	14.040	1501.32	2.44
0.576	1498.96	0.08	14.516	1501.43	2.55
1.140	1499.04	0.16	15.131	1501.54	2.66
1.692	1499.10	0.22	15.729	1501.55	2.67
2.233	1499.16	0.28	16.309	1501.56	2.68
2.764	1499.23	0.35	17.009	1501.59	2.71
3.283	1499.31	0.43	17.818	1501.59	2.71
3.792	1499.40	0.52	19.089	1501.59	2.71
4.537	1499.48	0.60	20.274	1501.59	2.71
5.260	1499.58	0.70	21.382	1501.59	2.71
5.962	1499.67	0.79	22.421	1501.60	2.72
6.645	1499.78	0.90	23.397	1501.60	2.72
7.309	1499.86	0.98	24.754	1501.60	2.72
7.954	1499.98	1.10	26.388	1501.60	2.72
8.583	1500.15	1.27	27.852	1501.60	2.72
9.193	1500.24	1.36	29.170	1501.60	2.72
9.789	1500.39	1.51	30.918	1501.59	2.71
10.369	1500.53	1.65	32.676	1501.58	2.70
10.933	1500.66	1.78	34.188	1501.57	2.69
11.484	1500.76	1.88	35.678	1501.54	2.66
12.021	1500.88	2.00	37.258	1501.50	2.62
12.545	1501.04	2.16	38.341	1501.49	2.61
13.554	1501.20	2.32			

Los datos enmarcados son los utilizados para calcular la constante K, mediante las expresiones 1.29 y 3.2.

TABLA A.7.- Continuación.

[SDS]	u	$\Delta u$	[SDS]	u	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[ $\beta$ -CD]= 12.050 mM					
0.000	1499.63	0.00	16.673	1503.01	3.38
0.690	1499.73	0.10	17.440	1503.11	3.48
1.366	1499.88	0.25	18.182	1503.16	3.53
2.029	1499.98	0.35	18.903	1503.20	3.57
2.677	1500.09	0.46	19.772	1503.20	3.57
3.313	1500.12	0.49	20.611	1503.20	3.57
4.243	1500.27	0.64	22.200	1503.19	3.56
5.146	1500.45	0.82	23.681	1503.21	3.58
6.022	1500.60	0.97	25.064	1503.20	3.57
6.874	1500.81	1.18	26.360	1503.20	3.57
7.702	1500.95	1.32	28.156	1503.20	3.57
8.506	1501.08	1.45	30.812	1503.15	3.52
9.289	1501.23	1.60	31.773	1503.16	3.53
10.051	1501.42	1.79	33.544	1503.09	3.46
10.793	1501.56	1.93	35.515	1503.02	3.39
11.514	1501.72	2.09	37.584	1502.99	3.36
12.217	1501.94	2.31	39.390	1502.97	3.34
12.903	1502.11	2.48	41.466	1502.93	3.30
13.571	1502.29	2.66	42.927	1502.92	3.29
14.223	1502.43	2.80			
15.066	1502.62	2.99			
15.883	1502.87	3.24			

Los datos enmarcados son los utilizados para calcular la constante K, mediante las expresiones 1.29 y 3.2.



TABLA A.7.- Continuación.

[SDS]	u	$\Delta u$	[SDS]	u	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[ $\beta$ -CD]= 15.083 mM					
0.000	1500.34	0.00	19.952	1503.56	3.22
0.790	1500.42	0.08	20.801	1503.61	3.27
1.564	1500.53	0.19	21.625	1503.65	3.31
2.695	1500.61	0.27	22.424	1503.68	3.34
3.792	1500.79	0.45	23.199	1503.67	3.33
4.856	1500.92	0.58	24.136	1503.67	3.33
5.889	1501.01	0.67	25.041	1503.67	3.33
6.891	1501.16	0.82	26.085	1503.68	3.34
7.866	1501.33	0.99	27.251	1503.68	3.34
8.813	1501.46	1.12	28.456	1503.68	3.34
9.734	1501.60	1.26	30.007	1503.69	3.35
10.629	1501.75	1.41	31.405	1503.70	3.36
11.501	1501.87	1.53	33.348	1503.69	3.35
12.349	1501.98	1.64	35.685	1503.69	3.35
13.445	1502.22	1.88	37.776	1503.68	3.34
14.504	1502.45	2.11	39.656	1503.67	3.33
15.275	1502.64	2.30	41.356	1503.65	3.31
16.273	1502.78	2.44	43.267	1503.64	3.30
17.237	1503.04	2.70	45.294	1503.61	3.27
18.171	1503.20	2.86	47.077	1503.60	3.26
19.076	1503.39	3.05	48.908	1503.60	3.26
			50.729	1503.56	3.22

Los datos enmarcados son los utilizados para calcular la constante K, mediante las expresiones 1.29 y 3.2.

TABLA A.8.- Medidas experimentales de velocidad del sonido  $u$  y  $\Delta u$  ( $=u-u_0$ ) para el SPFO en función de la concentración, a 298.15 K.

[SPFO]	$u$	$\Delta u$	[SPFO]	$u$	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
0.000	1496.74	0.00	33.300	1497.40	0.65
4.976	1496.97	0.23	34.677	1497.18	0.44
7.891	1497.12	0.38	36.341	1496.81	0.07
10.668	1497.27	0.53	39.492	1496.17	-0.57
13.316	1497.38	0.63	42.429	1495.47	-1.34
15.845	1497.47	0.72	45.170	1494.85	-1.89
18.262	1497.56	0.81	47.737	1494.37	-2.37
20.575	1497.59	0.85	50.145	1493.77	-2.97
21.916	1497.64	0.90	52.408	1493.29	-3.45
22.790	1497.72	0.98	54.537	1492.81	-3.93
23.650	1497.73	0.99	58.446	1491.78	-4.96
24.496	1497.76	1.01	61.947	1491.07	-5.67
25.328	1497.77	1.03	63.562	1490.77	-5.97
26.146	1497.79	1.04	66.559	1490.01	-6.73
26.951	1497.80	1.05	69.281	1489.41	-7.33
27.743	1497.80	1.06	71.760	1488.81	-7.93
28.523	1497.81	1.07	74.030	1488.32	-8.42
29.669	1497.81	1.07	76.116	1487.72	-9.02
30.788	1497.77	1.03			
31.882	1497.62	0.88			

TABLA A.9.- Medidas experimentales de velocidad del sonido  $u$  y  $\Delta u$  ( $=u-u_0$ ) en función de  $[\beta\text{-CD}]$  para varias concentraciones constantes de SPFO, a 298.15 K.

$[\beta\text{-CD}]$	$u$	$\Delta u$	$[\beta\text{-CD}]$	$u$	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[SPFO] = 6.179 mM					
0.000	1497.06	0.00	6.858	1498.91	1.85
0.454	1497.18	0.12	7.128	1499.05	1.99
0.781	1497.32	0.26	7.388	1499.15	2.09
1.100	1497.41	0.35	7.639	1499.19	2.13
1.510	1497.54	0.48	7.883	1499.27	2.21
1.905	1497.66	0.60	8.163	1499.34	2.28
2.283	1497.74	0.68	8.477	1499.40	2.34
2.649	1497.86	0.80	8.778	1499.53	2.47
3.001	1497.96	0.90	9.065	1499.63	2.57
3.340	1498.06	1.00	9.339	1499.68	2.62
3.668	1498.15	1.09	9.712	1499.75	2.69
3.983	1498.29	1.23	10.064	1499.81	2.75
4.289	1498.39	1.33	10.395	1499.91	2.85
4.585	1498.48	1.42	10.861	1500.01	2.95
4.871	1498.53	1.47	11.290	1500.06	3.00
5.147	1498.61	1.55	11.814	1500.17	3.11
5.415	1498.68	1.62	12.289	1500.30	3.24
5.674	1498.76	1.70	13.117	1500.46	3.40
5.926	1498.79	1.73	13.638	1500.50	3.44
6.170	1498.83	1.77	14.260	1500.59	3.53
6.406	1498.87	1.81	14.796	1500.69	3.63
6.635	1498.89	1.83			

TABLA A.9.- Continuación.

$[\beta\text{-CD}]$	$u$	$\Delta u$	$[\beta\text{-CD}]$	$u$	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[SPFO] = 17.290 mM					
0.000	1497.48	0.00	15.559	1501.69	4.21
0.387	1497.56	0.08	16.173	1501.86	4.38
0.953	1497.84	0.36	16.860	1501.95	4.47
1.501	1498.00	0.52	17.502	1502.10	4.62
2.377	1498.25	0.77	18.103	1502.24	4.76
3.370	1498.58	1.10	18.755	1502.43	4.95
4.306	1498.84	1.36	19.404	1502.57	5.09
5.191	1499.07	1.59	20.006	1502.70	5.22
6.027	1499.30	1.82	20.602	1502.81	5.33
6.948	1499.61	2.13	21.154	1502.88	5.40
7.814	1500.00	2.52	21.732	1503.08	5.60
8.629	1500.21	2.73	22.322	1503.27	5.79
9.399	1500.46	2.98	23.368	1503.48	6.00
10.228	1500.61	3.13	24.229	1503.59	6.11
11.006	1500.81	3.33	24.979	1503.79	6.31
11.827	1500.96	3.48	25.794	1503.90	6.42
12.708	1501.14	3.66	26.495	1504.01	6.53
13.472	1501.32	3.84	27.130	1504.22	6.74
14.214	1501.45	3.97	27.765	1504.28	6.80
14.908	1501.55	4.07	28.316	1504.44	6.96

TABLA A.9.- Continuación.

$[\beta\text{-CD}]$	u	$\Delta u$	$[\beta\text{-CD}]$	u	$\Delta u$
mM	m.s <sup>-1</sup>	m.s <sup>-1</sup>	mM	m.s <sup>-1</sup>	m.s <sup>-1</sup>
[SPF0] = 41.030 M					
0.000	1495.79	0.00	14.803	1500.63	4.84
0.580	1496.00	0.21	16.102	1501.00	5.21
1.142	1496.21	0.42	16.695	1501.13	5.34
1.326	1496.29	0.50	17.254	1501.26	5.47
2.215	1496.60	0.81	18.282	1501.62	5.83
3.865	1497.18	1.39	19.205	1501.77	5.98
4.631	1497.38	1.59	20.038	1501.97	6.18
6.061	1497.86	2.07	21.484	1502.30	6.51
7.367	1498.37	2.58	22.694	1502.59	6.80
8.565	1498.70	2.91	23.480	1502.75	6.96
9.668	1499.09	3.30	24.181	1502.91	7.12
10.688	1499.41	3.62	24.607	1503.05	7.26
11.632	1499.72	3.93	25.376	1503.21	7.42
12.509	1499.91	4.12	26.019	1503.41	7.62
13.326	1500.19	4.40	26.894	1503.52	7.73
14.089	1500.39	4.60			

TABLA A.9.- Continuación.

$[\beta\text{-CD}]$	$u$	$\Delta u$	$[\beta\text{-CD}]$	$u$	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[SPFO]= 53.900 mM					
0.000	1492.86	0.00	17.184	1499.66	6.80
0.631	1493.09	0.23	18.123	1499.97	7.11
1.554	1493.43	0.57	19.021	1500.25	7.39
2.446	1493.79	0.93	20.020	1500.66	7.80
3.313	1494.09	1.23	20.971	1501.04	8.18
4.153	1494.49	1.63	22.002	1501.40	8.54
5.234	1494.91	2.05	23.214	1501.80	8.94
6.273	1495.32	2.46	25.415	1502.58	9.72
7.274	1495.74	2.88	26.417	1502.93	10.07
8.236	1496.00	3.14	27.360	1503.25	10.39
9.390	1496.46	3.60	28.678	1503.65	10.79
10.493	1496.93	4.07	29.889	1504.01	11.15
11.547	1497.43	4.57	31.362	1504.50	11.64
12.557	1497.81	4.95	33.005	1505.03	12.17
13.524	1498.23	5.37	34.736	1505.55	12.69
14.452	1498.56	5.70	36.485	1505.99	13.13
15.343	1498.92	6.06	38.366	1506.54	13.68
16.199	1499.29	6.43	39.668	1506.88	14.02

TABLA A.9. - Continuación.

[ $\beta$ -CD]	u	$\Delta u$	[ $\beta$ -CD]	u	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[SPFO] = 68.310 mM					
0.000	1489.58	0.00	23.795	1499.86	10.28
0.769	1490.18	0.60	24.971	1500.31	10.73
2.257	1491.00	1.42	26.089	1500.75	11.17
2.979	1491.41	1.83	27.155	1501.21	11.63
4.376	1492.01	2.43	28.171	1501.58	12.00
5.054	1492.23	2.65	29.276	1502.01	12.43
6.045	1492.59	3.01	30.327	1502.46	12.88
7.007	1493.05	3.47	31.446	1502.85	13.27
7.940	1493.40	3.82	32.621	1503.22	13.64
8.848	1493.68	4.10	33.728	1503.69	14.11
9.963	1494.19	4.61	35.026	1504.13	14.55
11.144	1494.65	5.07	36.236	1504.54	14.96
12.229	1495.08	5.50	38.013	1505.24	15.66
13.276	1495.61	6.03	39.617	1505.79	16.21
14.287	1496.04	6.46	41.075	1506.23	16.65
16.206	1496.85	7.27	43.023	1506.88	17.30
17.118	1497.26	7.68	45.000	1507.50	17.92
18.215	1497.69	8.11	46.718	1508.07	18.49
19.269	1498.16	8.58	48.223	1508.57	18.99
20.282	1498.54	8.96	49.732	1508.72	19.14
21.446	1498.97	9.39	50.568	1509.01	19.43
22.559	1499.38	9.80			

**TABLA A.10.-** Medidas experimentales de velocidad del sonido  $u$  y  $\Delta u$  ( $=u-u_0$ ) en función de  $[\text{SPFO}]$  para varias concentraciones constantes de  $\beta\text{-CD}$ , a 298.15 K.

$[\text{SPFO}]$	$u$	$\Delta u$	$[\text{SPFO}]$	$u$	$\Delta u$
mM	m. s <sup>-1</sup>	m. s <sup>-1</sup>	mM	m. s <sup>-1</sup>	m. s <sup>-1</sup>
$[\beta\text{-CD}] = 3.181 \text{ mM}$					
0.000	1497.52	0.00	40.980	1497.80	0.28
1.397	1497.61	0.09	42.960	1497.35	-0.17
3.438	1497.67	0.15	45.164	1496.83	-0.69
5.417	1497.74	0.22	48.131	1496.22	-1.30
7.336	1497.85	0.33	50.903	1495.64	-1.88
9.198	1498.00	0.48	54.245	1494.89	-2.63
11.597	1498.08	0.56	57.779	1494.07	-3.45
14.466	1498.27	0.75	61.007	1493.36	-4.16
17.203	1498.42	0.90	63.968	1492.69	-4.83
19.816	1498.54	1.02	66.695	1492.03	-5.49
22.313	1498.73	1.21	70.011	1491.21	-6.31
24.703	1499.06	1.54	73.713	1490.38	-7.14
26.991	1499.30	1.78	77.004	1489.59	-7.93
29.183	1499.37	1.85	79.946	1488.89	-8.63
31.288	1499.35	1.83	83.091	1488.14	-9.38
33.308	1499.12	1.60	85.881	1487.47	-10.05
35.249	1498.77	1.25	88.763	1486.78	-10.74
37.116	1498.49	0.97	91.312	1486.19	-11.33
38.912	1498.18	0.66			



TABLA A.10.- Continuación.

[SPFO]	u	$\Delta u$	[SPFO]	u	$\Delta u$
mM	m.s <sup>-1</sup>	m.s <sup>-1</sup>	mM	m.s <sup>-1</sup>	m.s <sup>-1</sup>
[ $\beta$ -CD] = 5.918 mM					
0.000	1498.17	0.00	38.838	1499.81	1.64
1.295	1498.37	0.20	40.670	1499.48	1.31
3.187	1498.78	0.61	42.712	1499.06	0.89
5.023	1498.91	0.74	44.658	1498.65	0.48
7.386	1499.16	0.99	46.772	1498.18	0.01
9.658	1499.29	1.12	50.686	1497.33	-0.84
11.844	1499.47	1.30	52.940	1496.81	-1.36
14.465	1499.57	1.40	55.063	1496.34	-1.83
16.966	1499.71	1.54	57.066	1495.86	-2.31
19.359	1499.88	1.71	58.957	1495.46	-2.71
21.647	1500.18	2.01	60.747	1495.06	-3.11
23.839	1500.33	2.16	63.258	1494.47	-3.70
25.941	1500.49	2.32	65.582	1493.85	-4.32
27.957	1500.55	2.38	68.423	1493.24	-4.93
29.893	1500.61	2.44	71.008	1492.56	-5.61
31.754	1500.68	2.51	73.927	1491.88	-6.29
33.543	1500.53	2.36	77.041	1491.12	-7.05
35.267	1500.35	2.18	80.232	1490.33	-7.84
36.926	1500.11	1.94	83.028	1489.65	-8.52

TABLA A.10.- Continuación.

[SPFO]	u	$\Delta u$	[SPFO]	u	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[ $\beta$ -CD]= 8.834 mM					
0.000	1498.88	0.00	31.877	1501.33	2.45
0.695	1498.92	0.04	33.468	1501.38	2.50
1.383	1498.99	0.11	35.009	1501.36	2.48
2.738	1499.11	0.23	36.503	1501.14	2.26
4.065	1499.21	0.33	37.952	1500.92	2.04
5.365	1499.32	0.44	39.358	1500.67	1.79
6.639	1499.40	0.52	41.058	1500.32	1.44
7.888	1499.41	0.53	42.697	1499.98	1.10
9.113	1499.44	0.56	44.280	1499.67	0.79
10.315	1499.50	0.62	45.807	1499.36	0.48
11.492	1499.53	0.65	48.709	1498.73	-0.15
12.648	1499.62	0.74	51.312	1498.10	-0.78
13.781	1499.73	0.85	53.971	1497.52	-1.36
14.894	1499.82	0.94	56.362	1496.90	-1.98
15.986	1499.91	1.03	60.736	1495.91	-2.97
17.058	1499.96	1.08	63.701	1495.25	-3.63
18.110	1500.00	1.12	67.296	1494.37	-4.51
19.144	1500.07	1.19	71.297	1493.39	-5.49
21.156	1500.20	1.32	74.838	1492.62	-6.26
22.135	1500.28	1.40	78.586	1491.70	-7.18
23.573	1500.50	1.62	81.879	1490.91	-7.97
24.973	1500.81	1.93	84.796	1490.18	-8.70
26.339	1500.97	2.09	87.398	1489.58	-9.30
27.671	1501.11	2.23	90.099	1488.83	-10.05
28.969	1501.22	2.34	92.026	1488.37	-10.51
30.236	1501.30	2.42			

TABLA A.10.- Continuación.

[SPFO]	u	$\Delta u$	[SPFO]	u	$\Delta u$
mM	m. s <sup>-1</sup>	m. s <sup>-1</sup>	mM	m. s <sup>-1</sup>	m. s <sup>-1</sup>
[ $\beta$ -CD]= 13.260 mM					
0.000	1499.93	0.00	42.702	1500.81	0.88
1.325	1500.08	0.15	45.003	1500.35	0.42
2.622	1500.24	0.31	49.251	1499.64	-0.29
4.517	1500.41	0.48	51.689	1499.13	-0.80
6.357	1500.49	0.56	53.981	1498.64	-1.29
8.725	1500.59	0.66	56.138	1498.27	-1.66
11.559	1500.65	0.72	58.171	1497.71	-2.22
14.260	1500.69	0.76	63.294	1496.74	-3.19
17.340	1500.81	0.88	65.895	1496.16	-3.77
22.117	1501.03	1.10	68.863	1495.53	-4.40
26.496	1501.14	1.21	71.557	1494.98	-4.95
28.953	1501.27	1.34	74.597	1494.33	-5.60
31.293	1501.35	1.42	77.019	1493.71	-6.22
33.524	1501.40	1.47	79.779	1493.23	-6.70
35.655	1501.42	1.49	82.428	1492.64	-7.29
38.021	1501.36	1.43	85.395	1491.76	-8.17
40.268	1501.09	1.16			

TABLA A.10.- Continuación.

[SPFO]			[SPFO]		
	u	$\Delta u$		u	$\Delta u$
mM	m.s <sup>-1</sup>	m.s <sup>-1</sup>	mM	m.s <sup>-1</sup>	m.s <sup>-1</sup>
[ $\beta$ -CD]= 17.650 mM					
0.000	1500.98	0.00	39.109	1503.24	2.26
1.436	1501.04	0.06	40.949	1503.11	2.13
2.843	1501.26	0.28	42.722	1502.94	1.96
4.221	1501.35	0.37	44.432	1502.76	1.78
6.237	1501.47	0.49	46.406	1502.47	1.49
8.193	1501.56	0.58	48.607	1502.14	1.16
10.092	1501.69	0.71	50.706	1501.75	0.77
11.938	1501.77	0.79	52.988	1501.34	0.36
13.731	1501.78	0.80	55.406	1500.79	-0.19
16.045	1501.81	0.83	58.210	1500.31	-0.67
18.275	1501.89	0.91	59.690	1500.08	-0.90
20.425	1502.00	1.02	62.175	1499.77	-1.21
22.500	1502.10	1.12	66.369	1498.83	-2.15
24.504	1502.29	1.31	71.009	1497.97	-3.01
26.440	1502.58	1.60	75.093	1496.95	-4.03
28.770	1502.82	1.84	79.390	1495.97	-5.01
31.005	1502.94	1.96	83.145	1495.19	-5.79
33.152	1503.02	2.04	87.475	1494.19	-6.79
35.215	1503.24	2.26	91.608	1493.29	-7.69
37.354	1503.26	2.28	95.488	1492.33	-8.65

TABLA A.11.- Medidas experimentales de velocidad del sonido  $u$  y  $\Delta u$  ( $=u-u_0$ ) para el CTAB en función de la concentración, a 298.15 K.

[CTAB]	$u$	$\Delta u$	[CTAB]	$u$	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
0.000	1496.74	0.00	10.475	1497.17	0.43
0.396	1496.82	0.08	11.063	1497.20	0.46
0.982	1496.83	0.09	12.207	1497.23	0.49
1.750	1496.87	0.13	12.764	1497.25	0.51
2.503	1496.87	0.13	13.311	1497.23	0.49
3.422	1496.88	0.14	14.115	1497.23	0.49
4.495	1496.88	1.40	14.899	1497.23	0.49
5.020	1496.89	0.15	15.913	1497.22	0.48
5.538	1496.89	0.15	17.015	1497.22	0.48
6.048	1496.93	0.19	18.194	1497.23	0.49
6.550	1496.95	0.21	19.547	1497.23	0.49
7.046	1496.96	0.22	20.840	1497.23	0.49
7.534	1496.98	0.24	23.638	1497.22	0.48
8.016	1497.01	0.27	25.470	1497.23	0.49
8.491	1497.02	0.28	28.777	1497.23	0.49
8.959	1497.04	0.30	33.003	1497.23	0.49
9.421	1497.07	0.33	37.595	1497.23	0.49
9.877	1497.14	0.40	48.616	1497.23	0.49

TABLA A.12. - Medidas experimentales de velocidad del sonido  $u$  y  $\Delta u$  ( $=u-u_0$ ) en función de [DIMEB] para varias concentraciones constantes de CTAB, a 298.15 K.

[DIMEB]	$u$	$\Delta u$	[DIMEB]	$u$	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[CTAB]= 3.113 mM					
0.000	1496.96	0.00	3.914	1497.38	0.42
0.117	1496.97	0.01	4.154	1497.41	0.45
0.349	1496.99	0.03	4.388	1497.45	0.49
0.575	1496.99	0.03	4.692	1497.49	0.53
0.797	1497.01	0.05	5.058	1497.52	0.56
1.015	1497.03	0.07	5.477	1497.55	0.59
1.228	1497.05	0.09	5.943	1497.59	0.63
1.438	1497.08	0.12	6.446	1497.63	0.67
1.643	1497.11	0.15	6.977	1497.68	0.72
1.845	1497.13	0.17	7.527	1497.70	0.74
2.042	1497.16	0.20	8.042	1497.70	0.74
2.236	1497.18	0.22	8.632	1497.74	0.78
2.427	1497.20	0.24	9.397	1497.77	0.81
2.613	1497.21	0.25	10.171	1497.79	0.83
2.797	1497.22	0.26	11.023	1497.87	0.91
2.977	1497.23	0.27	11.905	1497.91	0.95
3.154	1497.24	0.28	12.783	1497.94	0.98
3.328	1497.25	0.29	13.628	1498.00	1.04
3.499	1497.29	0.33	14.506	1498.03	1.07
3.667	1497.33	0.37			

TABLA A.12.- Continuación.

[DIMEB]	u	$\Delta u$	[DIMEB]	u	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[CTAB]= 4.146 mM					
0.000	1497.02	0.00	4.530	1497.56	0.54
0.178	1497.04	0.02	4.724	1497.55	0.53
0.352	1497.08	0.06	4.912	1497.55	0.53
0.718	1497.09	0.07	5.096	1497.56	0.54
1.096	1497.11	0.09	5.317	1497.56	0.54
1.329	1497.12	0.10	5.531	1497.56	0.54
1.557	1497.15	0.13	5.937	1497.56	0.54
1.850	1497.26	0.24	6.315	1497.56	0.54
1.992	1497.28	0.26	6.670	1497.57	0.55
2.404	1497.30	0.28	7.003	1497.57	0.55
2.603	1497.33	0.31	7.316	1497.61	0.59
2.795	1497.36	0.34	7.752	1497.63	0.61
2.983	1497.38	0.36	8.152	1497.65	0.63
3.166	1497.40	0.38	8.637	1497.66	0.64
3.345	1497.45	0.43	9.073	1497.66	0.64
3.519	1497.45	0.43	9.562	1497.66	0.64
3.689	1497.48	0.46	9.997	1497.67	0.65
3.909	1497.51	0.49	10.459	1497.69	0.67
4.123	1497.53	0.51	10.800	1497.70	0.68

TABLA A.12.- Continuación.

[DIMEB]	u	$\Delta u$	[DIMEB]	u	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[CTAB]= 4.907 mM					
0.000	1497.07	0.00	5.932	1497.46	0.39
0.194	1497.07	0.00	6.479	1497.48	0.41
0.482	1497.09	0.02	6.877	1497.51	0.44
1.044	1497.13	0.06	7.266	1497.58	0.51
1.319	1497.14	0.07	7.645	1497.62	0.55
1.590	1497.16	0.09	8.015	1497.63	0.56
1.856	1497.18	0.11	8.376	1497.64	0.57
2.119	1497.19	0.12	8.843	1497.65	0.58
2.379	1497.21	0.14	9.297	1497.67	0.60
2.634	1497.21	0.14	9.844	1497.69	0.62
2.886	1497.23	0.16	10.474	1497.71	0.64
3.216	1497.25	0.18	11.077	1497.77	0.70
3.541	1497.27	0.20	11.840	1497.82	0.75
3.858	1497.29	0.22	12.737	1497.83	0.76
4.171	1497.31	0.24	14.358	1497.90	0.83
4.434	1497.32	0.25	15.784	1497.94	0.87
4.779	1497.33	0.26	17.517	1497.98	0.91
5.074	1497.35	0.28	19.193	1498.06	0.99
5.365	1497.40	0.33	21.329	1498.13	1.06
5.651	1497.44	0.37			



TABLA A.12.- Continuación.

[DIMEB]	u	$\Delta u$	[DIMEB]	u	$\Delta u$
mM	m.s <sup>-1</sup>	m.s <sup>-1</sup>	mM	m.s <sup>-1</sup>	m.s <sup>-1</sup>
[CTAB]= 5.991 mM					
0.000	1497.14	0.00	7.841	1497.49	0.35
0.676	1497.15	0.01	8.230	1497.51	0.37
1.002	1497.16	0.02	8.609	1497.54	0.40
1.323	1497.18	0.04	8.974	1497.57	0.43
1.636	1497.19	0.05	9.417	1497.58	0.44
2.065	1497.20	0.06	10.412	1497.66	0.52
2.542	1497.21	0.07	10.879	1497.67	0.53
2.974	1497.22	0.08	11.614	1497.73	0.59
3.395	1497.23	0.09	12.300	1497.75	0.61
3.803	1497.26	0.12	12.943	1497.76	0.62
4.200	1497.29	0.15	13.834	1497.82	0.68
4.963	1497.32	0.18	14.646	1497.84	0.70
5.329	1497.34	0.20	15.391	1497.87	0.73
5.568	1497.35	0.21	16.292	1497.89	0.75
5.802	1497.36	0.22	17.291	1497.94	0.80
6.032	1497.36	0.22	18.500	1497.97	0.83
6.259	1497.37	0.23	19.664	1498.01	0.87
6.591	1497.37	0.23	20.762	1498.05	0.91
6.915	1497.37	0.23	21.686	1498.11	0.97
7.231	1497.42	0.28			

TABLA A.12. - Continuación.

[DIMEB]	u	$\Delta u$	[DIMEB]	u	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[CTAB]= 14.550 mM					
0.000	1497.28	0.00	9.606	1498.01	0.73
0.255	1497.29	0.01	10.248	1498.05	0.77
0.506	1497.33	0.05	12.049	1498.06	0.78
1.003	1497.36	0.08	13.022	1498.09	0.81
1.488	1497.40	0.12	13.943	1498.23	0.95
1.964	1497.43	0.15	15.177	1498.25	0.97
2.430	1497.48	0.20	16.324	1498.32	1.04
2.886	1497.53	0.25	17.392	1498.36	1.08
3.333	1497.55	0.27	18.391	1498.39	1.11
3.772	1497.61	0.33	19.324	1498.40	1.12
4.201	1497.66	0.38	20.201	1498.43	1.15
4.644	1497.72	0.44	22.245	1498.49	1.21
5.037	1497.76	0.48	23.223	1498.52	1.24
5.442	1497.80	0.52	24.254	1498.57	1.29
5.840	1497.81	0.53	25.426	1498.62	1.34
6.231	1497.82	0.54	26.736	1498.66	1.38
6.803	1497.85	0.57	28.117	1498.69	1.41
7.360	1497.90	0.62	29.697	1498.76	1.48
8.429	1497.94	0.66			
8.942	1497.98	0.70			

TABLA A.12.- Continuación.

[DIMEB]	u	$\Delta u$	[DIMEB]	u	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[CTAB] = 18.080 mM					
0.000	1497.28	0.00	13.973	1498.60	1.32
0.598	1497.36	0.08	14.727	1498.66	1.38
1.184	1497.41	0.13	15.455	1498.69	1.41
1.757	1497.47	0.19	16.235	1498.71	1.43
2.320	1497.55	0.27	17.059	1498.73	1.45
2.869	1497.60	0.32	17.849	1498.78	1.50
3.542	1497.64	0.36	18.676	1498.84	1.56
4.197	1497.71	0.43	19.468	1498.89	1.61
4.836	1497.76	0.48	20.289	1498.90	1.62
5.583	1497.87	0.59	21.250	1498.94	1.66
6.308	1497.95	0.67	22.382	1499.03	1.75
7.013	1498.03	0.75	23.443	1499.09	1.81
7.698	1498.09	0.81	24.440	1499.14	1.86
8.365	1498.21	0.93	26.260	1499.21	1.93
9.013	1498.25	0.97	27.495	1499.28	2.00
9.644	1498.28	1.00	28.991	1499.33	2.05
10.258	1498.35	1.07	30.467	1499.36	2.08
10.857	1498.37	1.09	32.239	1499.39	2.11
11.439	1498.41	1.13	34.253	1499.43	2.15
12.008	1498.47	1.19	35.956	1499.43	2.15
12.652	1498.52	1.24			
13.278	1498.56	1.28			

TABLA A.12. - Continuación.

[DIMEB]	u	$\Delta u$	[DIMEB]	u	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[CTAB]= 22.600 mM					
0.000	1497.28	0.00	17.920	1498.17	0.89
0.434	1497.29	0.01	18.972	1498.18	0.90
1.287	1497.32	0.04	20.115	1498.23	0.95
2.123	1497.35	0.07	21.219	1498.25	0.97
2.942	1497.39	0.11	22.515	1498.28	1.00
3.744	1497.42	0.14	23.868	1498.35	1.07
4.531	1497.46	0.18	25.162	1498.42	1.14
5.492	1497.49	0.21	26.601	1498.49	1.21
6.430	1497.53	0.25	28.160	1498.57	1.29
7.346	1497.59	0.31	29.814	1498.59	1.31
8.240	1497.63	0.35	31.537	1498.61	1.33
9.113	1497.71	0.43	33.152	1498.70	1.42
9.965	1497.78	0.50	34.667	1498.74	1.46
10.798	1497.84	0.56	36.094	1498.77	1.49
11.612	1497.88	0.60	37.825	1498.80	1.52
12.408	1497.91	0.63	39.669	1498.84	1.56
13.186	1497.95	0.67	42.428	1498.96	1.68
13.948	1498.00	0.72	44.393	1499.02	1.74
14.839	1498.07	0.79	47.005	1499.09	1.81
15.850	1498.12	0.84	49.978	1499.14	1.86
16.832	1498.14	0.86	53.064	1499.27	1.99

TABLA A.12.- Continuación.

[DIMEB]	u	$\Delta u$	[DIMEB]	u	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[CTAB]= 53.000 mM					
0.000	1497.28	0.00	5.773	1499.67	2.39
0.393	1497.35	0.07	6.009	1499.71	2.43
0.776	1497.46	0.18	6.240	1499.78	2.50
1.146	1497.60	0.32	6.539	1499.87	2.59
1.505	1497.76	0.48	6.829	1499.94	2.66
1.854	1497.88	0.60	7.110	1500.06	2.78
2.304	1498.20	0.92	7.451	1500.11	2.83
2.736	1498.36	1.08	7.778	1500.26	2.98
3.051	1498.49	1.21	8.156	1500.37	3.09
3.357	1498.67	1.39	8.577	1500.51	3.23
3.654	1498.81	1.53	9.033	1500.72	3.44
3.944	1498.91	1.63	10.073	1501.04	3.76
4.225	1499.02	1.74	10.989	1501.31	4.03
4.500	1499.13	1.85	11.803	1501.51	4.23
4.768	1499.23	1.95	12.866	1501.91	4.63
5.028	1499.40	2.12	14.182	1502.32	5.04
5.283	1499.49	2.21	15.355	1502.67	5.39
5.531	1499.61	2.33			

TABLA A.12.- Continuación.

[DIMEB]	u	$\Delta u$	[DIMEB]	u	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[CTAB]= 97.110 mM					
0.000	1497.28	0.00	7.918	1500.52	3.24
0.221	1497.37	0.09	8.496	1500.81	3.53
0.658	1497.52	0.24	9.055	1501.06	3.78
1.085	1497.69	0.41	9.594	1501.27	3.99
1.502	1497.89	0.61	10.117	1501.41	4.13
1.912	1498.09	0.81	10.624	1501.60	4.32
2.315	1498.24	0.96	11.114	1501.75	4.47
2.708	1498.42	1.14	12.276	1502.07	4.79
3.473	1498.73	1.45	13.040	1502.34	5.06
4.208	1499.08	1.80	13.865	1502.50	5.22
4.565	1499.20	1.92	15.562	1503.01	5.73
5.089	1499.41	2.13	16.419	1503.25	5.97
5.598	1499.63	2.35	17.979	1503.71	6.43
6.094	1499.85	2.57	19.993	1504.31	7.03
6.576	1500.07	2.79	21.967	1504.92	7.64
7.015	1500.18	2.90	23.823	1505.39	8.11

TABLA A.13.- Medidas experimentales de velocidad del sonido  $u$  y  $\Delta u$  ( $=u - u_0$ ) en función de [CTAB] para varias concentraciones constantes de DIMEB, a 298.15 K.

[CTAB]	$u$	$\Delta u$	[CTAB]	$u$	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[DIMEB]= 6.085 mM					
0.000	1497.03	0.00	8.965	1497.86	0.83
0.447	1497.08	0.05	9.387	1497.90	0.87
0.885	1497.13	0.10	9.934	1497.94	0.91
1.735	1497.22	0.19	10.463	1497.99	0.96
2.147	1497.27	0.24	10.976	1498.02	0.99
2.551	1497.31	0.28	11.595	1498.05	1.02
2.948	1497.36	0.33	12.200	1498.07	1.04
3.337	1497.40	0.37	12.989	1498.08	1.05
3.620	1497.41	0.38	13.641	1498.08	1.05
4.092	1497.42	0.39	14.266	1498.09	1.06
4.460	1497.43	0.40	14.963	1498.09	1.06
4.820	1497.46	0.43	15.720	1498.10	1.07
5.174	1497.48	0.45	17.119	1498.11	1.08
5.521	1497.52	0.48	17.924	1498.10	1.07
5.863	1497.55	0.52	18.682	1498.10	1.07
6.320	1497.67	0.64	19.737	1498.10	1.07
6.527	1497.70	0.67	21.012	1498.10	1.07
6.850	1497.70	0.67	22.688	1498.10	1.07
7.168	1497.76	0.73	24.352	1498.10	1.07
7.481	1497.81	0.78	25.769	1498.10	1.07
7.788	1497.81	0.78	26.949	1498.10	1.07
8.090	1497.81	0.78			

TABLA A.13. - Continuación.

[CTAB]	u	$\Delta u$	[CTAB]	u	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[DIMEB] = 12.060 mM					
0.000	1497.23	0.00	13.533	1497.99	0.76
1.080	1497.38	0.15	14.692	1498.09	0.86
2.127	1497.51	0.28	15.804	1498.14	0.91
3.142	1497.58	0.35	17.080	1498.19	0.96
3.801	1497.63	0.40	18.296	1498.23	1.00
4.448	1497.69	0.46	19.457	1498.23	1.00
5.082	1497.69	0.46	20.746	1498.24	1.01
5.704	1497.70	0.47	21.970	1498.25	1.02
6.314	1497.71	0.48	23.295	1498.25	1.02
6.912	1497.76	0.53	24.700	1498.25	1.02
7.499	1497.77	0.54	26.164	1498.25	1.02
8.075	1497.79	0.56	28.020	1498.26	1.03
8.920	1497.84	0.61	30.030	1498.26	1.03
9.741	1497.86	0.63	32.758	1498.27	1.04
10.540	1497.86	0.63	35.132	1498.27	1.04
11.573	1497.88	0.65	37.602	1498.26	1.03
12.570	1497.92	0.69	40.389	1498.26	1.03



TABLA A.13.- Continuación

[CTAB]	u	$\Delta u$	[CTAB]	u	$\Delta u$
mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>	mM	m.s. <sup>-1</sup>	m.s. <sup>-1</sup>
[DIMEB]= 17.830 mM					
0.000	1497.43	0.00	20.492	1498.21	0.78
1.380	1497.53	0.10	21.581	1498.21	0.78
2.717	1497.60	0.17	22.636	1498.24	0.81
4.015	1497.63	0.20	23.909	1498.32	0.89
5.273	1497.69	0.26	25.134	1498.34	0.91
6.495	1497.77	0.34	26.314	1498.37	0.94
7.682	1497.81	0.38	27.451	1498.38	0.95
8.836	1497.82	0.39	28.547	1498.37	0.94
9.956	1497.82	0.39	29.812	1498.38	0.95
11.046	1497.86	0.43	31.223	1498.38	0.95
12.107	1497.90	0.47	32.567	1498.38	0.95
13.138	1497.97	0.54	34.383	1498.37	0.94
14.143	1498.01	0.58	36.086	1498.38	0.95
15.121	1498.06	0.63	38.449	1498.38	0.95
16.074	1498.09	0.66	40.611	1498.39	0.96
17.003	1498.16	0.73	43.829	1498.39	0.96
17.908	1498.20	0.77	47.166	1498.38	0.95
18.791	1498.20	0.77	50.917	1498.38	0.95
19.652	1498.20	0.77	54.754	1498.38	0.95
[DIMEB]= 22.790 mM					
0.000	1497.59	0.00	31.950	1498.20	0.61
4.450	1497.65	0.06	34.274	1498.23	0.64
8.334	1497.72	0.13	36.584	1498.26	0.67
11.210	1497.76	0.17	38.880	1498.26	0.67
13.252	1497.76	0.19	43.432	1498.26	0.67
15.284	1497.80	0.21	45.313	1498.26	0.67
17.708	1497.86	0.27	48.304	1498.26	0.67
20.118	1497.89	0.30	51.640	1498.27	0.68
22.513	1498.05	0.46	58.951	1498.28	0.69
24.894	1498.09	0.50	62.553	1498.27	0.68
27.260	1498.10	0.51	66.122	1498.28	0.69
29.612	1498.12	0.53	73.157	1498.28	0.69

TABLA B.2.- Medidas experimentales de absorción ultrasónica  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia para el sistema DTAB +  $\beta$ -CD, a  $[\text{DTAB}] = 0.120$  M constante y en presencia de distintas concentraciones de  $\beta$ -CD.

f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>

$[\beta\text{-CD}] = 0.012$  M

0.84	1122	2.38	266	15	46
0.94	1063	2.48	270	25	42
1.04	1014	2.58	256	30	43
1.15	807	2.69	244	35	37
1.25	676	2.79	216	45	32
1.35	623	2.90	224	50	38
1.46	576	3.00	216	55	32
1.56	510	3.10	230	65	27
1.66	467	3.20	185	70	29
1.76	422	3.31	180	90	28
1.87	385	3.40	163	110	26
1.97	349	3.51	170	130	29
2.07	354	3.61	149	150	26
2.17	309	3.71	160	170	28
2.28	316	10	66	190	26

$[\beta\text{-CD}] = 0.021$  M

0.84	1139	2.38	269	25	55
0.94	1138	2.48	280	30	42
1.04	1028	2.59	240	35	56
1.15	827	2.69	250	45	37
1.25	693	2.79	220	50	35
1.35	640	2.90	230	55	30
1.46	571	3.10	182	65	31
1.56	542	3.20	182	70	27
1.66	501	3.31	195	90	28
1.76	451	3.51	166	110	28
1.87	426	3.61	155	130	28
1.97	361	3.71	163	150	28
2.07	367	3.81	146	170	28
2.17	321	10	77	190	25
2.28	309	15	62		

TABLA B.2.- Continuación.

f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>

[ $\beta$ -CD] = 0.032 M

0.84	1157	2.38	271	30	42
0.94	1154	2.48	254	35	38
1.04	951	2.69	242	45	39
1.15	787	2.79	229	50	34
1.25	685	2.90	214	55	31
1.35	564	3.00	228	65	31
1.46	540	3.10	184	70	30
1.56	494	3.31	200	90	30
1.66	455	3.51	186	110	29
1.76	407	3.61	158	130	28
1.87	401	3.71	177	150	29
1.97	345	3.81	146	170	27
2.07	339	10	73	190	26
2.17	295	15	69		
2.28	302	25	56		

[ $\beta$ -CD] = 0.052 M

1.15	456	2.59	172	25	65
1.25	347	2.69	180	30	62
1.35	300	2.79	168	35	45
1.46	297	2.90	179	45	38
1.56	264	3.10	164	50	43
1.66	266	3.21	163	55	36
1.76	234	3.31	170	65	40
1.87	231	3.41	167	70	36
1.97	210	3.51	166	90	32
2.07	210	3.61	154	110	33
2.17	200	3.71	166	130	34
2.28	200	3.81	152	150	31
2.38	184	10	110	170	29
2.48	183	15	78	190	30

TABLA B.2.- Continuación.

f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>
[β-CD] = 0.061 M					
2.73	184	3.88	155	55	32
2.83	171	3.98	155	65	32
2.94	166	4.08	154	70	41
3.04	172	4.19	150	90	34
3.14	170	10	110	110	34
3.25	172	15	87	130	30
3.35	169	25	74	150	30
3.45	172	30	52	170	26
3.56	170	35	41	190	24
3.67	166	45	37		
3.77	157	50	38		
[β-CD] = 0.089 M					
0.96	409	2.63	231	15	75
1.06	359	2.74	221	25	72
1.17	373	2.84	222	30	66
1.38	327	2.94	214	35	64
1.48	340	3.05	212	45	61
1.58	333	3.15	203	50	57
1.69	315	3.26	201	55	43
1.79	292	3.37	197	65	40
1.90	290	3.47	200	70	43
2.00	285	3.57	198	90	37
2.11	269	3.68	190	110	36
2.21	265	3.99	190	130	31
2.32	250	4.09	188	150	30
2.42	245	4.20	186	170	30
2.53	241	10	107	190	29

TABLA B.3.- Medidas experimentales de absorción ultrasónica  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia para el sistema DTAB +  $\beta$ -CD, a  $[\beta\text{-CD}] = 0.017$  M constante y en presencia de distintas concentraciones de DTAB.

f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>

[DTAB] = 0.009 M

2.06	67	3.49	33	55	23
2.16	63	3.59	31	65	23
2.26	61	3.69	32	70	24
2.57	54	3.79	35	90	24
2.67	55	3.90	36	110	25
2.77	52	6.78	32	130	25
2.87	50	25	26	150	26
3.07	38	30	27	170	27
3.18	40	35	22	190	26
3.28	35	45	22	210	24
3.39	31	50	27		

[DTAB] = 0.075 M

1.77	60	3.42	51	35	30
1.87	58	3.52	49	45	31
1.97	57	3.62	52	50	28
2.08	57	3.73	49	55	28
2.18	56	3.83	49	65	28
2.28	57	3.93	49	70	31
2.38	58	6.64	49	90	29
2.49	56	6.74	51	110	27
2.59	56	6.84	49	130	26
2.70	55	6.94	50	150	27
2.80	56	7.05	49	170	26
2.90	55	7.15	49	190	26
3.21	54	25	32		
3.31	53	30	26		

TABLA B.3.- Continuación.

$f$	$10^{17} \alpha/f^2$	$f$	$10^{17} \alpha/f^2$	$f$	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	$N_p \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$	MHz	$N_p \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$	MHz	$N_p \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$
[DTAB] = 0.100 M					
1.05	703	2.80	135	7.16	71
1.15	524	2.91	129	25	38
1.25	368	3.11	128	30	39
1.36	345	3.22	116	35	30
1.46	381	3.32	108	45	28
1.56	332	3.42	107	50	32
1.67	269	3.53	104	55	28
1.77	240	3.63	103	65	28
1.87	209	3.73	96	70	27
1.98	200	3.84	95	90	27
2.08	194	3.94	93	110	27
2.18	178	4.04	92	130	29
2.29	171	4.14	88	150	25
2.39	159	6.75	74	170	28
2.49	149	6.85	73	190	26
2.60	146	6.96	71		
2.70	136	7.06	71		
[DTAB] = 0.133 M					
0.74	2382	2.70	301	6.96	117
0.95	1860	2.80	283	7.06	119
1.08	1313	2.91	264	7.17	118
1.15	981	3.11	245	10	67
1.26	835	3.22	243	25	45
1.36	759	3.32	232	30	54
1.46	761	3.42	222	35	35
1.56	657	3.53	212	45	35
1.67	589	3.63	203	50	33
1.77	536	3.73	193	55	29
1.87	485	3.84	185	65	35
1.98	452	3.94	184	70	31
2.08	427	4.04	180	90	29
2.18	389	4.14	170	110	29
2.29	379	6.55	120	130	28
2.39	359	6.65	123	150	28
2.49	332	6.75	122	170	27
2.60	310	6.86	117	190	28

TABLA B.3.- Continuación.

f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>

[DTAB] = 0.156 M

1.05	1173	2.91	425	7.07	182
1.15	1043	3.11	404	7.17	182
1.25	877	3.22	390	10	81
1.36	844	3.32	368	25	41
1.46	846	3.43	363	30	40
1.56	830	3.53	360	35	41
1.67	740	3.63	335	45	35
1.77	685	3.73	332	50	33
1.87	664	3.84	319	55	33
1.98	614	3.94	297	65	30
2.08	582	4.04	307	70	31
2.18	570	4.15	296	90	30
2.29	540	4.25	287	110	30
2.39	509	6.55	196	130	30
2.49	507	6.65	188	150	31
2.60	472	6.76	187	170	28
2.70	446	6.86	185	190	28
2.80	435	6.96	184		

[DTAB] = 0.258 M

1.15	908	2.81	521	10	120
1.26	836	2.91	493	15	68
1.36	772	3.12	475	25	42
1.46	834	3.22	474	30	43
1.57	808	3.33	450	35	46
1.67	729	3.43	462	45	37
1.77	700	3.53	458	50	37
1.88	647	3.64	440	55	35
1.98	625	3.74	451	65	34
2.08	613	3.84	436	70	32
2.19	601	3.95	405	90	33
2.29	588	4.05	419	110	33
2.39	574	4.15	406	130	31
2.50	550	4.25	394	150	29
2.60	534	6.66	280	170	27
2.70	521	6.76	278	190	29

TABLA B.4.- Medidas experimentales de absorción ultrasónica  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia para el sistema DTAB +  $\beta$ -CD, a varias concentraciones equimolares de ambos.

$f$	$10^{17} \alpha/f^2$	$f$	$10^{17} \alpha/f^2$	$f$	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>
[DTAB] = 0.060 M		[ $\beta$ -CD] = 0.060 M			
1.26	496	2.82	159	10	79
1.37	417	2.92	148	15	62
1.47	410	3.13	144	25	48
1.57	332	3.23	136	30	46
1.68	296	3.34	127	35	31
1.78	272	3.44	128	45	32
1.88	255	3.55	121	50	36
1.99	239	3.65	117	55	33
2.09	221	3.75	119	65	34
2.20	217	3.86	112	70	32
2.30	193	3.96	110	110	32
2.40	190	4.06	109	130	28
2.51	180	4.17	105	150	28
2.61	173	4.27	103	170	27
2.72	163			190	25
[DTAB] = 0.120 M		[ $\beta$ -CD] = 0.120 M			
0.86	1106	2.64	330	10	146
0.96	962	2.75	318	15	94
1.07	984	2.85	310	25	80
1.17	928	2.96	310	30	73
1.27	788	3.06	306	35	71
1.38	712	3.17	297	45	59
1.49	661	3.27	281	50	61
1.59	593	3.38	276	55	55
1.69	545	3.48	273	65	42
1.80	519	3.59	262	70	46
1.90	483	3.69	259	90	41
2.01	458	3.79	256	110	39
2.12	432	3.90	254	130	35
2.22	406	4.00	254	150	35
2.33	386	4.11	252	170	34
2.43	368	4.21	243	190	32
2.54	354				



TABLA B.5.- Medidas experimentales de absorción ultrasónica  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia para el SPFO ([SPFO] = 0.134 M), a 298.15 K.

f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>
0.62	3906	2.33	997	10	60
0.72	4072	2.43	969	25	38
0.82	3058	2.53	913	30	47
1.02	2837	2.63	860	35	34
1.12	2840	2.73	789	45	30
1.22	2430	2.83	770	50	42
1.32	2194	2.93	733	55	29
1.42	2058	3.13	633	65	34
1.52	1833	3.24	627	70	35
1.62	1787	3.34	605	90	34
1.73	1587	3.44	584	110	35
1.83	1442	3.54	562	130	33
1.93	1323	3.64	528	150	36
2.03	1248	3.74	527	170	31
2.13	1147	3.84	479	190	34
2.23	1101	3.94	465		

TABLA B.6.- Medidas experimentales de absorción ultrasónica  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia para el sistema SPFO +  $\beta$ -CD, a  $[\text{SPFO}] = 0.134$  M constante y en presencia de distintas concentraciones de  $\beta$ -CD.

f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>

$[\beta\text{-CD}] = 0.012$  M

0.63	3704	2.84	653	6.70	184
0.73	3696	2.94	620	6.80	189
1.03	2661	3.04	577	6.91	179
1.13	2398	3.14	564	10	61
1.23	2121	3.25	539	15	46
1.33	1842	3.35	521	25	37
1.43	1428	3.45	503	30	46
1.53	1541	3.55	500	35	38
1.63	1457	3.65	469	45	34
1.73	1308	3.75	469	50	38
1.83	1279	3.85	439	55	31
1.93	1134	3.95	427	65	35
2.03	1068	4.05	414	70	37
2.13	1012	4.15	405	90	37
2.24	932	6.00	210	110	32
2.34	873	6.10	196	130	32
2.44	823	6.30	199	150	31
2.54	799	6.40	204	170	30
2.64	729	6.50	201	190	31
2.74	713	6.60	193		

$[\beta\text{-CD}] = 0.025$  M

0.63	3489	2.65	567	6.73	150
0.73	2399	2.75	535	6.83	150
1.03	2091	2.85	491	6.93	145
1.13	2021	2.95	460	10	72
1.23	1710	3.06	455	25	37
1.33	1581	3.16	430	30	40
1.43	1359	3.26	402	35	38
1.53	1243	3.36	400	45	33
1.64	1129	3.46	386	50	39
1.74	994	3.56	372	55	34
1.84	942	3.66	361	65	33
1.94	876	3.76	350	70	34
2.04	821	3.87	338	90	35
2.14	781	3.97	329	110	32
2.24	720	4.07	319	130	32
2.35	653	4.17	300	150	35
2.45	614	6.42	161	170	31
2.55	579	6.62	152	190	30

TABLA B.6.- Continuación.

$f$	$10^{17} \alpha/f^2$	$f$	$10^{17} \alpha/f^2$	$f$	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	$N_p \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$	MHz	$N_p \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$	MHz	$N_p \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$

$[\beta\text{-CD}] = 0.050 \text{ M}$

0.63	2797	2.77	381	7.18	130
0.73	2333	2.87	362	7.28	130
1.04	1500	2.97	385	7.38	128
1.14	1504	3.07	351	10	82
1.24	1251	3.18	316	15	60
1.34	1070	3.28	304	25	48
1.44	928	3.38	295	30	47
1.54	846	3.48	293	35	45
1.65	786	3.58	273	45	44
1.75	712	3.69	264	50	43
1.85	653	3.79	256	55	36
1.95	630	3.89	250	65	36
2.05	571	3.99	251	70	33
2.16	539	4.09	245	90	37
2.26	493	4.19	239	110	35
2.36	472	6.77	130	130	36
2.46	443	6.87	126	150	34
2.56	433	6.97	128	170	33
2.66	392	7.08	128	190	32

$[\beta\text{-CD}] = 0.066 \text{ M}$

0.64	3645	2.58	352	6.80	127
0.74	3349	2.68	344	6.90	122
0.94	2104	2.78	302	25	48
1.04	154	2.88	296	30	54
1.14	129	3.09	272	35	48
1.24	105	3.19	258	45	37
1.35	973	3.29	245	50	48
1.45	935	3.40	232	55	36
1.55	848	3.50	221	65	40
1.65	697	3.60	212	70	40
1.76	648	3.70	211	90	40
1.86	559	3.81	195	110	40
1.96	517	3.91	186	130	37
2.06	495	4.01	185	150	35
2.17	455	4.11	178	170	36
2.27	407	6.49	129	190	34
2.37	388	6.60	124		
2.47	363	6.70	123		

TABLA B.6.- Continuación.

$f$	$10^{17} \alpha/f^2$	$f$	$10^{17} \alpha/f^2$	$f$	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>

[ $\beta$ -CD] = 0.080 M

0.64	1889	2.58	313	6.83	131
0.94	1615	2.69	303	10	75
1.04	1338	2.79	288	15	70
1.15	1052	2.89	282	25	46
1.35	829	3.10	266	30	52
1.45	819	3.20	246	45	39
1.56	704	3.30	233	50	45
1.66	651	3.41	231	65	37
1.76	556	3.51	220	90	39
1.86	486	3.61	211	110	37
1.97	471	3.72	203	130	38
2.07	442	3.82	201	150	36
2.17	403	3.92	193	170	36
2.28	381	4.02	185	190	34
2.38	358	4.12	187		
2.48	339	6.52	135		

[ $\beta$ -CD] = 0.101 M

0.63	2501	2.59	305	10	70
0.74	2401	2.69	297	15	67
1.05	1511	2.79	282	25	55
1.15	1074	2.90	266	30	61
1.25	812	3.00	239	35	47
1.35	807	3.10	260	45	39
1.46	789	3.21	240	50	43
1.56	718	3.31	227	55	43
1.66	692	3.41	218	65	40
1.76	618	3.52	214	70	42
1.87	511	3.62	205	90	43
1.97	481	3.72	197	110	43
2.07	420	3.82	190	130	40
2.18	393	3.93	182	150	37
2.28	375	4.03	180	170	36
2.38	338	4.13	176	190	36
2.49	319				

TABLA B.6.- Continuación.

$f$	$10^{17} \alpha/f^2$	$f$	$10^{17} \alpha/f^2$	$f$	$10^{17} \alpha/f^2$
KHz	$N_p \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$	KHz	$N_p \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$	KHz	$N_p \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$
[ $\beta$ -CD] = 0.120 M					
0.64	2792	2.50	334	10	84
0.74	2634	2.60	327	15	67
1.05	1416	2.70	297	30	77
1.15	1071	2.81	288	35	54
1.26	844	2.91	282	45	47
1.36	767	3.11	271	50	56
1.46	769	3.22	248	55	49
1.57	692	3.32	236	65	43
1.67	590	3.43	224	70	46
1.77	577	3.53	213	90	43
1.87	516	3.63	212	110	42
1.98	460	3.73	209	130	41
2.08	425	3.84	202	150	37
2.19	406	3.94	193	170	37
2.29	376	4.04	192	190	36
2.39	359	4.15	178		
[ $\beta$ -CD] = 0.140 M					
0.75	1985	2.61	342	15	73
1.06	1166	2.71	334	25	67
1.16	998	2.82	315	30	67
1.37	782	2.92	309	35	52
1.47	809	3.13	286	45	58
1.57	706	3.23	274	50	53
1.68	673	3.34	259	55	43
1.78	603	3.44	258	65	43
1.88	550	3.55	245	70	45
1.99	493	3.65	244	90	47
2.09	460	3.75	243	110	42
2.20	421	3.86	233	130	44
2.30	417	3.96	224	150	38
2.40	391	4.06	223	170	38
2.51	357	4.17	217	190	40

TABLA B.7.- Medidas experimentales de absorción ultrasónica  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia para el sistema SPFO +  $\beta$ -CD, a  $[\beta\text{-CD}] = 0.020$  M constante y en presencia de distintas concentraciones de SPFO.

f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	$Np \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$	MHz	$Np \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$	MHz	$Np \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$
[SPFO] = 0.060 M					
0.94	969	3.08	140	25	35
1.14	679	3.18	140	30	26
1.24	573	3.29	135	35	32
1.65	359	3.39	132	45	27
1.75	344	3.49	131	50	32
1.86	288	3.59	125	55	27
1.96	283	3.70	121	65	29
2.06	240	3.80	121	70	26
2.16	226	6.79	56	90	31
2.26	217	6.89	57	110	30
2.37	212	6.99	56	130	28
2.47	190	7.09	54	150	30
2.57	187	7.20	54	170	28
2.67	169	7.30	54	190	27
2.78	162	10	37		
2.88	159	15	28		
[SPFO] = 0.083 M					
0.63	3006	2.56	340	6.87	88
0.73	2433	2.66	310	6.97	89
0.93	1771	2.77	299	7.07	89
1.04	1474	2.87	284	7.17	84
1.14	1411	2.97	268	25	30
1.24	1170	3.07	264	30	36
1.34	953	3.17	254	35	31
1.44	817	3.28	235	45	25
1.54	713	3.38	236	50	35
1.65	696	3.48	220	55	29
1.75	654	3.58	211	65	31
1.85	554	3.68	211	70	32
1.95	516	3.78	198	90	30
2.05	483	3.89	200	110	30
2.15	443	3.99	194	130	30
2.26	399	4.09	189	150	29
2.36	384	4.19	180	170	30
2.46	360	6.77	90	190	26

TABLA B.7.- Continuación.

$f$	$10^{17} \alpha/f^2$	$f$	$10^{17} \alpha/f^2$	$f$	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>

[SPFO] = 0.109 M

0.93	2551	2.66	459	7.05	122
1.03	2168	2.76	446	7.15	120
1.13	1821	2.86	410	25	37
1.23	1520	2.96	328	30	46
1.33	1341	3.16	349	35	27
1.44	1133	3.26	345	45	25
1.54	1073	3.37	324	50	37
1.64	999	3.47	322	55	25
1.74	911	3.57	309	65	29
1.84	823	3.67	300	70	30
1.94	729	3.77	291	90	36
2.05	686	3.87	275	110	32
2.15	632	4.00	276	130	33
2.25	600	4.08	269	150	31
2.35	553	4.18	262	170	30
2.45	518	6.75	124	190	29
2.55	489	6.85	124		

[SPFO] = 0.138 M

0.63	3435	2.64	608	7.02	159
0.73	3044	2.75	573	7.12	157
0.93	2581	2.85	545	10	66
1.03	2520	2.95	460	15	47
1.13	2201	3.05	532	25	42
1.23	1847	3.15	469	35	42
1.33	1655	3.25	465	45	31
1.43	1475	3.35	450	50	38
1.53	1388	3.46	431	55	34
1.63	1282	3.56	415	65	36
1.73	1176	3.66	402	70	36
1.84	1039	3.76	390	90	36
1.94	962	3.86	368	110	36
2.04	908	3.96	359	130	33
2.14	838	4.06	360	150	30
2.24	798	4.16	351	170	31
2.34	732	6.72	162	190	33
2.44	710	6.82	162		
2.54	670	6.92	165		

TABLA B.8.- Medidas experimentales de absorción ultrasónica  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia para el sistema SPFO +  $\beta$ -CD, a varias concentraciones equimolares de ambos.

$f$		$f$		$f$	
MHz	$10^{17} \alpha/f^2$ Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	$10^{17} \alpha/f^2$ Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	$10^{17} \alpha/f^2$ Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>
[SPFO] = 0.019 M      [β-CD] = 0.020 M					
0.64	742	2.68	59	6.70	39
0.74	700	2.78	54	6.80	37
0.84	519	2.88	57	6.91	39
0.94	580	3.09	57	7.01	39
1.04	217	3.19	45	7.11	37
1.14	270	3.29	44	10	34
1.25	222	3.40	41	25	24
1.35	207	3.50	40	30	30
1.45	212	3.60	41	35	25
1.55	177	3.70	39	45	21
1.65	175	3.81	38	50	26
1.76	192	3.91	38	55	23
1.86	125	4.01	40	65	25
1.96	103	4.11	44	70	27
2.06	99	6.09	38	90	29
2.17	87	6.19	39	110	26
2.27	93	6.29	38	130	26
2.37	80	6.39	38	150	26
2.47	69	6.50	39	170	26
2.58	66	6.60	39	190	24
[SPFO] = 0.079 M      [β-CD] = 0.083 M					
0.64	1252	2.60	165	10	63
0.74	1215	2.70	155	15	50
1.05	629	2.80	150	25	44
1.15	463	2.90	151	30	43
1.36	378	3.11	140	35	42
1.46	378	3.21	129	45	33
1.56	349	3.32	126	50	46
1.67	292	3.42	124	55	33
1.77	279	3.52	117	65	40
1.87	253	3.63	115	70	35
1.98	223	3.73	110	90	36
2.08	206	3.83	108	110	33
2.18	206	3.94	106	130	33
2.29	196	4.04	101	150	32
2.39	176	4.14	96	170	33
2.49	170			190	31



TABLA B.9.- Medidas experimentales de absorción ultrasónica  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia para el sistema CTAB + DIMEB, a [CTAB] = 0.129 M constante y en presencia de distintas concentraciones de DIMEB.

f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>

[DIMEB] = 0.020 M

1.76	96	3.20	69	35	36
1.86	91	3.30	72	45	41
1.96	86	3.40	59	50	43
2.07	90	3.50	65	55	36
2.17	89	3.61	61	65	41
2.27	80	3.71	60	70	40
2.37	80	3.81	58	90	40
2.48	81	3.91	57	110	40
2.58	78	4.01	56	130	40
2.68	77	4.12	58	150	36
2.78	78	10	53	170	37
2.89	78	25	34	190	37
3.09	74	30	44		

[DIMEB] = 0.040 M

0.84	855	2.80	180	25	68
1.05	643	2.90	190	30	74
1.25	443	3.11	188	35	59
1.46	368	3.21	158	45	53
1.66	338	3.31	175	50	61
1.77	310	3.42	149	55	60
1.87	291	3.52	162	65	62
1.97	265	3.62	150	70	48
2.08	256	3.72	159	90	45
2.18	228	3.83	140	110	46
2.28	240	3.93	152	130	44
2.38	211	4.03	130	150	42
2.49	209	4.14	142	170	44
2.59	195	10	91	190	40
2.69	202	15	87		

TABLA B.9.- Continuación.

f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>
[DIMEB] = 0.060 M					
0.64	1471	2.19	394	35	72
0.74	1073	2.40	358	50	71
0.95	851	2.60	331	55	76
1.15	718	2.81	305	65	69
1.26	786	3.02	263	70	56
1.36	621	3.22	285	90	47
1.46	674	3.43	268	110	50
1.57	541	3.64	243	130	46
1.67	589	3.84	234	150	42
1.77	485	4.05	225	170	43
1.88	514	10	105	190	43
1.98	438	25	92		
2.08	461	30	94		
[DIMEB] = 0.080 M					
0.95	3213	2.41	559	35	94
1.06	2021	2.51	629	45	69
1.16	1571	2.61	530	50	74
1.26	1352	2.72	581	55	77
1.37	1126	2.82	460	65	72
1.47	1222	3.24	424	70	66
1.57	1023	3.45	388	90	59
1.68	1016	3.65	389	110	56
1.78	838	3.86	366	130	51
1.89	846	4.07	348	150	47
1.99	699	10	178	170	49
2.09	734	15	136	190	42
2.20	625	25	115		
2.30	690	30	110		

TABLA B.9.- Continuación.

f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>
[DIMEB] = 0.109 M					
0.96	3708	2.42	821	35	111
1.06	2760	2.63	756	45	113
1.17	1947	2.84	728	50	105
1.27	1898	3.05	703	55	91
1.38	1586	3.26	617	65	79
1.48	1712	3.47	583	70	75
1.58	1382	3.68	581	90	73
1.69	1476	3.89	571	110	65
1.79	1136	4.09	571	130	58
1.90	1255	10	265	150	59
2.00	989	15	169	170	58
2.11	1151	25	143	190	51
2.21	889	30	147		

TABLA B.10.- Medidas experimentales de absorción ultrasónica  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia para el sistema CTAB + DIMEB, a [DIMEB] = 0.030 M constante y en presencia de distintas concentraciones de CTAB.

f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>

[CTAB] = 0.005 M

0.94	504	2.69	146	10	52
1.05	444	2.79	134	25	42
1.25	392	2.90	131	30	45
1.35	294	3.10	131	35	40
1.46	313	3.21	118	45	38
1.56	263	3.31	115	50	38
1.66	273	3.41	109	55	33
1.76	250	3.51	108	65	30
1.87	224	3.62	102	70	30
1.97	206	3.72	100	90	30
2.07	192	3.82	98	110	32
2.18	184	3.92	92	130	31
2.28	178	4.03	90	150	29
2.38	165	4.13	89	170	28
2.48	158	6.52	78	190	29
2.59	151	6.73	79	210	26

[CTAB] = 0.010 M

1.25	259	2.79	127	30	39
1.35	231	2.89	124	35	33
1.45	229	3.10	127	45	33
1.56	189	3.20	111	50	32
1.66	188	3.31	112	55	30
1.76	192	3.41	106	65	30
1.87	156	3.51	101	70	29
1.97	165	3.61	99	90	31
2.07	159	3.72	101	110	31
2.17	155	3.82	99	130	33
2.28	140	3.92	96	150	29
2.38	144	4.02	95	170	29
2.48	139	4.13	90	190	27
2.59	132	10	49		
2.69	133	25	37		

TABLA B.10.- Continuación.

f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>

[CTAB] = 0.040 M

1.25	379	2.79	158	30	49
1.35	337	2.90	154	35	37
1.46	317	3.10	157	45	37
1.56	287	3.21	142	50	39
1.66	279	3.31	139	55	34
1.76	286	3.41	132	65	33
1.87	240	3.52	130	70	38
1.97	220	3.62	124	90	35
2.07	214	3.72	127	110	35
2.18	205	3.82	120	130	34
2.28	192	3.93	117	150	32
2.38	185	4.03	116	170	31
2.49	178	4.13	111	190	32
2.59	177	10	71		
2.69	165	25	46		

[CTAB] = 0.055 M

1.05	440	2.69	158	10	65
1.25	361	2.79	157	25	54
1.35	321	2.90	153	30	49
1.46	301	3.10	140	35	49
1.56	273	3.21	137	45	38
1.66	266	3.31	134	50	40
1.76	257	3.41	127	55	33
1.87	218	3.51	126	65	40
1.97	212	3.62	124	70	38
2.07	206	3.72	122	90	36
2.18	190	3.82	116	110	36
2.28	191	3.92	117	130	35
2.38	185	4.03	107	150	34
2.48	178	4.13	110	170	35
2.59	170			190	34

TABLA B.10.- Continuación.

f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>

[CTAB] = 0.065 M

0.84	541	2.69	157	10	59
1.05	429	2.79	150	15	50
1.25	354	2.90	147	25	40
1.35	315	3.00	131	30	44
1.46	294	3.10	147	35	47
1.56	286	3.21	134	45	42
1.66	262	3.31	130	50	38
1.76	253	3.41	124	55	41
1.87	229	3.51	122	65	35
1.97	211	3.62	116	70	35
2.07	196	3.72	118	90	39
2.18	189	3.82	112	110	36
2.28	182	3.92	109	130	36
2.38	177	4.03	108	150	33
2.48	164	4.13	107	170	36
2.59	168			190	35

[CTAB] = 0.081 M

0.84,	907	2.59,	168	10,	57
0.95,	736	2.70,	162	25,	46
1.05,	566	2.80,	149	30,	51
1.25,	442	2.90,	152	35,	41
1.36,	386	3.11,	155	45,	39
1.46,	373	3.21,	131	50,	42
1.56,	337	3.31,	128	55,	42
1.66,	326	3.42,	121	65,	36
1.77,	299	3.52,	115	70,	38
1.87,	282	3.62,	118	90,	37
1.97,	245	3.73,	116	110,	38
2.08,	227	3.83,	110	130,	35
2.18,	202	3.93,	107	150,	35
2.28,	204	4.03,	106	170,	36
2.39,	195	4.14,	97	190,	34
2.49,	175				

TABLA B.10.- Continuación.

$f$	$10^{17} \alpha/f^2$	$f$	$10^{17} \alpha/f^2$	$f$	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	$N_p \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$	MHz	$N_p \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$	MHz	$N_p \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$
[CTAB] = 0.100 M					
0.84	471	2.69	141	10	53
1.25	303	2.79	139	25	42
1.35	270	2.89	136	30	43
1.45	271	3.10	131	35	41
1.56	225	3.20	118	45	40
1.66	221	3.31	115	50	37
1.76	213	3.41	113	55	36
1.87	184	3.51	116	65	37
1.97	181	3.61	114	70	40
2.07	176	3.72	112	90	38
2.17	171	3.82	106	110	37
2.28	163	3.92	103	130	39
2.38	159	4.02	102	150	37
2.48	147	4.13	97	170	38
2.59	145			190	38

TABLA B.11.- Medidas experimentales de absorción ultrasónica  $\alpha/f^2$  en función de la frecuencia para el sistema CTAB + DIMEB, a varias concentraciones equimolares de ambos.

f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$	f	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>	MHz	Np cm <sup>-1</sup> s <sup>2</sup>
[DIMEB] = 0.030 M		[CTAB] = 0.030 M			
0.64	854	2.40	247	10	71
0.84	567	2.50	239	25	37
0.95	537	2.60	214	30	44
1.05	464	2.71	191	35	40
1.15	436	2.81	184	45	30
1.25	462	2.92	175	50	31
1.36	376	3.12	160	55	31
1.46	384	6.45	102	65	30
1.56	348	6.55	101	70	30
1.67	314	6.65	105	90	34
1.77	322	6.76	101	110	31
1.88	314	6.86	103	130	31
1.98	285	6.96	103	150	29
2.08	278	7.07	107	170	29
2.19	267	7.17	101	190	30
2.29	272				
[DIMEB] = 0.049 M		[CTAB] = 0.049 M			
1.05	1086	2.60	301	45	47
1.26	747	2.81	273	50	50
1.36	588	3.01	271	55	42
1.46	665	3.22	245	65	41
1.57	504	3.43	238	70	46
1.67	552	3.63	217	90	43
1.77	475	3.84	202	110	41
1.88	484	4.05	199	130	41
1.98	413	10	116	150	36
2.08	434	15	80	170	40
2.19	355	25	56	190	38
2.39	331	35	55		



TABLA B.11.- Continuación.

$f$	$10^{17} \alpha/f^2$	$f$	$10^{17} \alpha/f^2$	$f$	$10^{17} \alpha/f^2$
MHz	$Np \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$	MHz	$Np \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$	MHz	$Np \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2$
[DIMEB] = 0.100 M		[CTAB] = 0.100 M			
0.65	4611	2.21	837	50	125
0.75	5039	2.42	775	55	76
0.96	2960	2.63	712	65	77
1.06	2364	2.84	661	70	71
1.17	1736	10	259	90	63
1.27	1803	15	245	110	61
1.37	1406	25	128	130	53
1.58	1209	30	130	150	52
1.79	1049	35	105	170	50
2.00	878	45	76	190	49
[DIMEB] = 0.129 M		[CTAB] = 0.129 M			
0.96	3711	2.64	888	35	1301
1.07	3141	2.85	875	45	116
1.17	2474	3.06	907	50	125
1.28	2159	3.27	795	55	126
1.38	1833	3.48	769	65	105
1.49	2066	3.69	742	70	90
1.59	1606	3.90	715	90	79
1.80	1356	4.11	692	110	78
2.01	1198	10	320	130	70
2.22	1067	15	217	150	62
2.43	951	25	185	170	60
2.43	1000	30	206	190	60

TABLA C.1.- Medidas experimentales de conductividad específica  $\kappa$  y conductividad molar  $\Lambda_m$  en función de la concentración de  $\beta$ -CD a varias concentraciones constantes de DTAB.

$[\beta\text{-CD}]$	$\kappa$	$10^{-4} \Lambda_m$	$[\beta\text{-CD}]$	$\kappa$	$10^{-4} \Lambda_m$
mM	mS	$\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	mM	mS	$\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$
[DTAB] = 0.080 M					
0.00	4.871	70.47	21.38	4.813	69.63
1.38	4.884	70.65	23.01	4.781	69.16
3.29	4.902	70.91	25.85	4.716	68.22
5.10	4.921	71.19	28.33	4.667	67.50
8.55	4.938	71.43	30.65	4.621	66.85
10.02	4.940	71.46	32.62	4.581	66.27
11.48	4.941	71.48	34.41	4.546	65.76
12.95	4.936	71.71	36.04	4.510	65.24
14.24	4.926	71.26	38.86	4.452	64.40
15.70	4.910	71.03	41.25	4.401	63.67
16.74	4.896	70.83	43.30	4.358	63.04
17.86	4.876	70.54	45.01	4.322	62.52
19.75	4.846	70.10	46.54	4.291	62.08
[DTAB] = 0.100 M					
0.00	5.320	61.57	35.70	5.521	63.90
4.15	5.380	62.26	38.52	5.467	63.27
7.86	5.430	62.48	40.91	5.415	62.67
11.23	5.475	63.36	43.13	5.358	62.01
14.41	5.510	63.77	45.18	5.314	61.50
17.25	5.537	64.08	47.05	5.274	61.04
19.92	5.560	64.35	48.67	5.222	60.43
22.33	5.580	64.56	50.21	5.189	60.05
24.64	5.592	64.72	51.65	5.152	59.62
26.45	5.595	64.75	52.93	5.120	59.25
27.13	5.599	64.80	54.12	5.092	58.93
28.33	5.596	64.75	55.23	5.066	58.63
29.10	5.592	64.72	56.25	5.048	58.42
30.22	5.584	64.62	57.27	5.026	58.17
31.93	5.571	64.47	58.12	5.007	57.95
33.56	5.552	64.25			

TABLA C.1.- Continuación.

[ $\beta$ -CD]	$\kappa$	$10^{-4} \Lambda_m$	[ $\beta$ -CD]	$\kappa$	$10^{-4} \Lambda_m$
mM	mS	S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	mM	mS	S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
[DTAB] = 0.120 M					
0.000	5.749	55.42	54.12	6.261	60.42
5.530	5.830	56.25	55.74	6.246	60.25
10.54	5.919	57.09	57.18	6.227	60.08
15.19	5.992	57.75	58.62	6.201	59.83
19.40	6.050	58.33	59.98	6.182	59.59
23.27	6.102	58.83	61.26	6.163	59.42
26.79	6.142	59.25	62.53	6.140	59.25
30.13	6.175	59.58	64.82	6.106	58.92
33.13	6.205	59.83	66.94	6.068	58.50
36.04	6.228	60.08	68.80	6.037	58.25
38.69	6.246	60.25	71.00	5.994	57.83
41.59	6.268	60.42	72.61	5.965	57.50
44.33	6.287	60.67	75.48	5.912	57.00
46.88	6.288	60.67	78.01	5.866	56.58
48.67	6.286	60.58	81.22	5.815	56.08
50.72	6.282	60.58	83.58	5.784	55.75
52.42	6.274	60.50			
[DTAB] = 0.160 M					
0.00	6.478	46.86	53.01	6.915	50.02
6.57	6.551	47.38	54.04	6.919	50.05
9.07	6.579	47.59	55.06	6.920	50.05
11.40	6.609	47.80	55.99	6.922	50.07
13.72	6.638	48.01	56.93	6.923	50.08
17.00	6.687	48.37	57.86	6.925	50.09
20.01	6.718	48.59	59.22	6.926	50.10
23.96	6.762	48.91	60.49	6.928	50.11
27.56	6.790	49.11	62.19	6.930	50.13
30.13	6.810	49.26	63.72	6.930	50.13
32.62	6.826	49.37	65.67	6.928	50.11
34.93	6.841	49.48	67.44	6.927	50.10
37.15	6.854	49.58	69.14	6.923	50.08
39.29	6.865	49.67	70.75	6.917	50.03
41.34	6.875	49.73	73.20	6.904	49.94
43.30	6.881	49.77	75.48	6.897	49.89
45.18	6.890	49.84	77.54	6.877	49.74
46.97	6.897	49.89	77.76	6.872	49.71
48.76	6.903	49.93	78.27	6.864	49.65
50.38	6.908	50.00	80.63	6.820	49.33
51.99	6.914	50.01			

TABLA C.2.- Medidas experimentales de conductividad específica  $\kappa$  y conductividad molar  $\Lambda_m$  en función de la concentración de  $\beta$ -CD a varias concentraciones constantes de SPFO.

$[\beta\text{-CD}]$	$\kappa$	$10^{-4} \Lambda_m$	$[\beta\text{-CD}]$	$\kappa$	$10^{-4} \Lambda_m$
mM	mS	$\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	mM	mS	$\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$
<b>[SPFO] = 0.041 M</b>					
0.00	2.184	61.65	13.98	2.126	60.01
0.35	2.183	61.62	14.59	2.119	59.81
0.69	2.182	61.59	15.19	2.113	59.64
1.04	2.181	61.56	15.70	2.106	59.45
1.38	2.180	61.53	16.22	2.100	59.28
1.73	2.179	61.51	16.74	2.094	59.11
1.99	2.178	61.48	17.25	2.087	58.91
2.59	2.176	61.42	17.68	2.081	58.74
3.20	2.175	61.39	18.11	2.075	58.57
3.80	2.174	61.37	18.53	2.069	58.40
4.32	2.173	61.34	18.89	2.064	58.26
4.58	2.172	61.31	19.32	2.058	58.09
5.88	2.170	61.25	20.01	2.048	57.81
7.09	2.167	61.17	20.61	2.039	57.55
8.21	2.164	61.08	21.21	2.031	57.33
9.16	2.160	60.97	21.72	2.021	57.05
10.10	2.156	60.86	22.24	2.013	56.82
10.97	2.151	60.72	22.75	2.006	56.62
11.83	2.145	60.55	23.18	2.000	56.45
12.52	2.139	60.38	23.53	1.994	56.28
13.29	2.132	60.18	23.96	1.989	56.14
<b>[SPFO] = 0.071 M</b>					
0.00	3.030	49.39	28.08	2.997	48.85
1.21	3.027	49.34	28.93	2.993	48.79
2.33	3.026	49.32	29.79	2.989	48.72
3.46	3.023	49.28	30.56	2.985	48.66
4.58	3.022	49.26	31.33	2.981	48.59
5.62	3.021	49.24	32.02	2.977	48.53
6.57	3.020	49.23	32.70	2.973	48.46
8.03	3.019	49.21	33.30	2.968	48.38
10.19	3.018	49.19	33.90	2.964	48.31
12.26	3.018	49.19	35.10	2.956	48.18
14.15	3.018	49.19	36.13	2.948	48.05
15.88	3.018	49.19	37.15	2.940	47.92
17.51	3.017	49.18	38.01	2.932	47.79
18.97	3.016	49.16	38.86	2.925	47.68
20.44	3.015	49.15	39.63	2.918	47.56
21.72	3.013	49.11	40.31	2.911	47.50
22.93	3.012	49.10	41.00	2.905	47.35
24.13	3.010	49.06	41.68	2.899	47.25
25.16	3.007	49.04	42.28	2.893	47.16
26.19	3.004	48.97	42.53	2.890	47.11
27.22	3.000	48.90			

TABLA C.2.- Continuación.

$[\beta\text{-CD}]$	$\kappa$	$10^{-4} \Lambda_m$	$[\beta\text{-CD}]$	$\kappa$	$10^{-4} \Lambda_m$
mM	mS	S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	mM	mS	S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
[SPF0] = 0.100 M					
0.00	4.359	50.45	41.25	4.067	47.07
4.15	4.313	49.91	42.28	4.058	46.96
7.86	4.278	49.51	43.39	4.048	46.85
11.23	4.253	49.22	44.41	4.039	46.74
12.17	4.240	49.07	45.35	4.030	46.64
14.93	4.225	48.90	46.29	4.021	46.54
16.65	4.216	48.79	47.14	4.012	46.43
18.29	4.207	48.69	47.99	4.002	46.32
19.92	4.199	48.60	49.61	3.986	46.13
21.38	4.192	48.51	51.06	3.970	45.95
22.84	4.186	48.45	52.42	3.955	45.77
24.64	4.176	48.33	53.61	3.941	45.61
25.93	4.169	48.25	54.80	3.927	45.45
27.13	4.162	48.17	55.91	3.914	45.30
28.33	4.155	48.09	56.84	3.902	45.16
29.45	4.148	48.01	57.78	3.890	45.02
30.56	4.142	47.94	58.62	3.879	44.89
31.59	4.136	47.87	59.30	3.870	44.79
32.62	4.128	47.77	60.07	3.862	44.70
33.56	4.122	47.70	62.27	3.836	44.39
34.50	4.117	47.65	64.82	3.804	44.02
36.04	4.106	47.52	67.95	3.769	43.62
37.41	4.096	47.40	69.90	3.741	43.30
38.78	4.086	47.29	73.03	3.704	42.87
39.97	4.077	47.18			

TABLA C.2.- Continuación.

$[\beta\text{-CD}]$	$\kappa$	$10^{-4} \Lambda_m$	$[\beta\text{-CD}]$	$\kappa$	$10^{-4} \Lambda_m$
mM	mS	S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	mM	mS	S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
$[\text{SPFO}] = 0.134 \text{ M}$					
0.00	4.283	36.99	52.84	4.590	39.64
2.25	4.292	37.07	54.46	4.594	39.67
4.49	4.304	37.17	55.99	4.597	39.70
6.57	4.317	37.28	57.44	4.600	39.73
8.55	4.328	37.38	58.79	4.601	39.74
10.54	4.342	37.50	60.15	4.602	39.75
12.43	4.354	37.60	61.43	4.603	39.75
14.24	4.367	37.72	62.61	4.603	39.75
15.96	4.379	37.82	63.72	4.603	39.75
17.60	4.392	37.93	64.82	4.603	39.75
19.23	4.404	38.04	66.94	4.603	39.75
23.10	4.432	38.28	68.80	4.602	39.75
26.62	4.459	38.51	70.58	4.599	39.72
29.88	4.482	38.71	72.18	4.598	39.71
32.96	4.503	38.89	73.62	4.596	39.69
35.78	4.519	39.03	75.06	4.593	39.67
38.43	4.535	39.17	76.32	4.591	39.65
43.17	4.558	39.37	77.59	4.589	39.63
45.35	4.567	39.44	78.69	4.587	39.62
47.39	4.575	39.51	79.78	4.583	39.58
49.27	4.581	39.56	80.29	4.582	39.57
51.14	4.586	39.61			

TABLA C.3.- Medidas experimentales de conductividad específica  $\kappa$  y conductividad molar  $\Lambda_m$  en función de la concentración de DIMEB a varias concentraciones constantes de CTAB.

$10^2$ [DIMEB]	$\kappa$	$10^{-4} \Lambda_m$	$10^2$ [DIMEB]	$\kappa$	$10^{-4} \Lambda_m$
M	mS	S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	M	mS	S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
[CTAB] = 0.060 M					
0.00	1.164	22.45	3.60	2.478	47.80
5.50	1.458	28.12	3.69	2.498	48.18
1.00	1.666	32.13	3.78	2.516	48.53
1.38	1.825	35.20	3.86	2.533	48.86
1.74	1.958	37.77	3.93	2.547	49.13
2.00	2.044	39.43	4.00	2.562	49.42
2.25	2.125	40.99	4.06	2.575	49.67
2.47	2.189	42.22	4.34	2.638	50.88
2.67	2.246	43.32	4.89	2.720	52.46
2.84	2.294	44.25	5.17	2.763	53.29
3.00	2.335	45.04	5.78	2.823	54.45
3.14	2.371	45.73	6.95	2.793	53.87
3.27	2.403	46.35	7.92	2.706	52.19
3.39	2.430	46.87	9.06	2.599	50.13
3.50	2.455	47.35	10.09	2.510	48.41
[CTAB] = 0.080 M					
0.00	1.505	21.77	4.80	3.034	43.89
0.73	1.893	27.39	4.92	3.055	44.20
1.33	2.151	31.12	5.04	3.073	44.46
1.85	2.328	33.68	5.14	3.089	44.69
2.29	2.466	35.67	5.24	3.104	44.90
2.67	2.577	37.28	5.33	3.117	45.09
3.00	2.665	38.55	5.42	3.130	45.28
3.29	2.735	39.57	6.29	3.230	46.73
3.56	2.794	40.42	6.93	3.284	47.51
3.79	2.844	41.14	7.84	3.326	48.12
4.00	2.886	41.75	8.45	3.321	48.04
4.19	2.925	42.31	9.13	3.267	47.26
4.36	2.957	42.78	9.79	3.204	46.35
4.52	2.984	43.17	10.90	3.092	44.73
4.67	3.012	43.57	11.95	2.985	43.18

TABLA C.3.- Continuación.

$10^2$ [DIMEB]	$\kappa$	$10^{-4} \Lambda_m$	$10^2$ [DIMEB]	$\kappa$	$10^{-4} \Lambda_m$
M	mS	S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	M	mS	S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>

[CTAB] = 0.102 M

0.00	1.909	21.66	6.42	3.621	41.08
0.93	2.387	27.08	6.56	3.635	41.24
1.70	2.685	30.46	6.68	3.648	41.39
2.35	2.887	32.76	6.80	3.660	41.53
2.91	3.033	34.41	6.84	3.665	41.58
3.40	3.143	35.66	6.95	3.674	41.69
3.83	3.231	36.66	7.05	3.684	41.80
4.20	3.302	37.47	7.14	3.692	41.89
4.56	3.364	38.17	7.59	3.722	42.23
4.83	3.408	38.67	8.47	3.771	42.79
5.10	3.451	39.16	9.30	3.799	43.10
5.34	3.485	39.54	10.30	3.792	43.02
5.56	3.516	39.89	11.32	3.720	42.20
5.77	3.542	40.19	12.16	3.629	41.18
5.95	3.565	40.45	12.91	3.543	40.20
6.12	3.586	40.69	13.81	3.441	39.04
6.28	3.604	40.89	15.03	3.308	37.53

[CTAB] = 0.129 M

0.00	2.407	21.59	5.93	4.016	36.03
0.61	2.782	24.96	6.11	4.034	36.19
1.17	3.066	27.51	6.45	4.059	36.42
1.48	3.192	28.63	6.76	4.083	36.63
1.78	3.291	29.53	7.04	4.103	36.81
2.06	3.384	30.36	7.29	4.121	36.97
2.33	3.455	31.00	7.52	4.136	37.11
2.58	3.524	31.62	7.74	4.149	37.22
2.82	3.577	32.09	7.94	4.160	37.32
3.20	3.658	32.82	8.12	4.170	37.41
3.62	3.735	33.51	8.29	4.179	37.49
4.00	3.797	34.06	8.37	4.184	37.54
4.36	3.846	34.50	8.52	4.191	37.60
4.58	3.875	34.76	9.38	4.230	37.95
4.84	3.907	35.05	10.44	4.252	38.15
5.08	3.934	35.29	11.48	4.238	38.02
5.31	3.958	35.51	13.00	4.215	37.81
5.53	3.980	35.71	14.23	4.090	36.69
5.73	3.998	35.87			